

# Chemisorption von Chlor auf Halbleitern

Photoemissionsuntersuchungen  
mit einem "Display"-Elektronen-Energieanalysator  
und Synchrotronstrahlung

Dissertation  
der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Ralf-Dieter Schnell  
aus Remscheid

München, den 20. Dezember 1985





Digitized by the Internet Archive  
in 2026



# Chemisorption von Chlor auf Halbleitern

Photoemissionsuntersuchungen  
mit einem "Display"-Elektronen-Energieanalysator  
und Synchrotronstrahlung

Dissertation  
der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Ralf-Dieter Schnell  
aus Remscheid

München, den 20. Dezember 1985

1. Gutachter : Prof. Dr. W. Steinmann
2. Gutachter : Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung : 17.3.1986

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Anwendung verschiedener photoelektronenspektroskopischer Methoden zur Charakterisierung der Adsorption von Chlor auf einkristallinen Halbleiteroberflächen. Es konnten Informationen sowohl zur elektronischen als auch zur geometrischen Struktur der reinen- und Chlor-belegten Oberflächen gewonnen werden. Die Untersuchungen wurden mit Synchrotronstrahlung im Photonenenergiebereich 18 - 130 eV beim Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) durchgeführt.

Für einen "Display"-Elektronen-Energieanalysator wurde ein zweidimensionales paralleles Datenerfassungssystem entwickelt. Die analysierte Winkelverteilung der Photoemission wird auf optischem Weg über eine hochempfindliche Video-Kamera und ein digitales Echtzeit-Bildverarbeitungssystem verarbeitet. Durch die Aufnahme von Winkelverteilungen für verschiedene Elektronenenergien können parallel ca. 750 winkelaufgelöste Photoelektronenspektren aufgenommen werden. Die Meßzeiten sind um mehr als zwei Größenordnungen kürzer, als bei vergleichbaren nulldimensionalen Elektronen-Energieanalysatoren. Das Datenerfassungssystem ermöglicht vier Betriebsarten des Analysators: Aufnahme von Winkelverteilungen, parallele zweidimensionale winkelaufgelöste Messung, nulldimensionale winkelaufgelöste Punkt-Messung und Messungen mit Winkelintegration über den ganzen akzeptierten Raumwinkel.

Die oberflächenempfindliche Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie ermöglicht die Trennung von Volumen- und Oberflächen-Anteilen der Emission aus den Halbleiter-Rumpfniveaus. Aus der Analyse der Bindungsenergieverschiebungen und der

Intensitäten der Oberflächenemission wurden folgende Ergebnisse gewonnen:

Die Adsorption von Chlor auf GaAs(110) Spaltflächen wird durch die Bindung an Arsen-Oberflächenatome bei im wesentlichen unveränderter Relaxation der Oberfläche erklärt. Bei der Bindung tritt ein Ladungsübertrag von As nach Cl auf, der wie auch auf allen anderen untersuchten Flächen zu einer Erhöhung der Rumpfniveau-Bindungsenergien des beteiligten Substratatoms (As3d, Ga3d, Ge3d, Si2p) führt.

Die  $c(4 \times 2)/(2 \times 1)$  Rekonstruktion der reinen Ge(100) Oberfläche kann bei Raumtemperatur am besten mit einer Koexistenz von asymmetrischen (76%) und symmetrischen (24%) Dimeren erklärt werden. Nach der gesättigten Chlor-Adsorption existieren nur noch symmetrische Dimere mit der Bindung von Chlor an jedes der beiden Ge-Dimer-Atome.

Für Ge(111)- $c(2 \times 8)$  sind die gemessenen Intensitäten und Energieverschiebungen der Oberflächen-Rumpfniveaus kompatibel mit einem von Himpsel et al. vorgeschlagenen Modell der Rekonstruktion. Die Bindung von Chlor ruft die gleiche Bindungsenergieverschiebung des Ge3d Niveaus hervor wie an der (100) Fläche und führt zu einer vollständigen Aufhebung der Überstruktur bei Sättigung mit einer Monolage von Chlor-Atomen.

Für Si(111)- $(7 \times 7)$  werden nach gesättigter Raumtemperatur-Adsorption sowohl SiCl- als auch SiCl<sub>2</sub>- und SiCl<sub>3</sub>-Bindungen an der Oberfläche identifiziert. Die Bindung von zwei bzw. drei Chlor-Atomen an ein Silizium-Atom ist durch das

Fehlen von Oberflächenatomen auf der rekonstruierten reinen Fläche im Vergleich zur idealen nicht rekonstruierten Fläche erklärbar. Nach Tempern auf ca.  $400^{\circ}$  wird ein homogenes Adsorptionssystem mit nur jeweils der Bindung eines Chlor-Atoms an ein Silizium-Oberflächenatom nachgewiesen.

Mit polarisationsabhängiger, winkelaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie wurden die geordneten Adsorbatsysteme Cl/Si(111)-(7x7) und Cl/Ge(111)-(1x1) charakterisiert. Die Symmetrie, Energiedispersion und Winkelverteilung der Photoemission von Cl-induzierten Valenzband-Zuständen wurde untersucht.

Durch die Interpretation der Polarisierungseffekte in den Photoemissionsspektren mit Hilfe von Auswahlregeln ist die Identifizierung von  $\text{Cl}\Pi(p_x, p_y)$  Zuständen gerader und ungerader Spiegelsymmetrie sowie von bindenden  $\sigma(\text{Substrat}(p_z)\text{-Cl}(p_z))$  und  $s(\text{Substrat}(s)\text{-Cl}(p_z))$  Zuständen möglich. Die energetische Aufspaltung  $\sigma\text{-}\Pi$  von 2.75 eV für Si(111) und 3.6 eV für Ge(111) spricht für die Adsorption von Chlor-Atomen oberhalb von Si, Ge-Oberflächenatomen ("on top"-Position) .

An beiden Flächen ergibt sich eine starke Dispersion der  $\Pi$  Bänder entlang der hochsymmetrischen Richtungen  $\Gamma\bar{M}$  und  $\Gamma\bar{K}$  der (1x1) Oberflächen-Brillouinzone und schwache (Ge) bzw. keine (Si) Dispersion der  $\sigma$ ,  $s$  Bänder. Für Si(111)-(7x7) sind die Ergebnisse in qualitativer Übereinstimmung mit Rechnungen zur Adsorption auf der idealen, nicht rekonstruierten Oberfläche. Die Dispersion der  $\Pi$  Bänder ist durch die Wechselwirkung mit dem Substrat beeinflusst und kann nicht alleine durch direkte Cl-Cl Wechselwirkung erklärt werden. Die Ähnlichkeit der Energiedispersionen für Cl/Ge(111)-(1x1)

und Cl/Si(111)-(7x7) läßt auf die Ausbildung großer Bereiche mit idealer (1x1) Geometrie auf der rekonstruierten Silizium-Oberfläche schließen, die die Ausbildung der Dispersion mit (1x1) Symmetrie ermöglichen.

Die Winkelverteilung der Photoemission aus den  $\sigma$  und s Zuständen zeigt Intensitätsstrukturen, die mit der Lokalisation der parallelen Impulskomponente ( $\vec{k}_{||}$ ) in der Oberflächen-Brillouinzone korreliert sind. Bei Überlapp der Oberflächenzustände mit der projizierten Substrat-Bandstruktur zeigt sich eine Reduktion der Photoemissionsintensität, die auf eine Hybridisierung mit Substratzuständen und eine daraus resultierende Verbreiterung der Strukturen zurückgeführt wird.

## Inhaltsverzeichnis

|                                                                             | <u>Seite</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1. <u>Einleitung</u>                                                        | 1            |
| 2. <u>Experimenteller Aufbau</u>                                            | 4            |
| 2.1 "Display"-Elektronen-Energieanalysator                                  | 4            |
| 2.2 Paralleles Datenerfassungssystem                                        | 8            |
| 2.2.1 Komponenten des Datenerfassungssystems                                | 10           |
| 2.2.2 Aufnahme von Winkelverteilungsmustern (ADP's)                         | 12           |
| 2.2.3 Vier Betriebsarten des Analysators                                    | 19           |
| 2.2.4 Datenbearbeitung                                                      | 20           |
| 2.3 UHV-System und Probenpräparation                                        | 24           |
| 2.3.1 UHV-System                                                            | 24           |
| 2.3.2 Lichtquelle                                                           | 25           |
| 2.3.3 Kristall-Präparation                                                  | 25           |
| 2.3.4 Chlor- und Brom-Adsorption                                            | 26           |
| 3. <u>Oberflächenempfindliche Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie</u> | 29           |
| 3.1 Grundlagen                                                              | 29           |
| 3.2 Chlor-Adsorption auf GaAs(110)                                          | 36           |
| 3.3 Chlor-Adsorption auf Ge(111) und Ge(100)                                | 48           |
| 3.3.1 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung                              | 48           |
| 3.3.2 Strukturdiskussion für Ge(111)                                        | 60           |
| 3.3.3 Strukturdiskussion für Ge(100)                                        | 69           |
| 3.4 Chlor-Adsorption auf Si(111)                                            | 73           |
| 3.5 Zusammenfassung                                                         | 80           |

|                                                                     | <u>Seite</u> |
|---------------------------------------------------------------------|--------------|
| 4. <u>Winkelaufgelöste Valenzband-Photoelektronen-Spektroskopie</u> | 82           |
| 4.1   Grundlagen                                                    | 82           |
| 4.2   Chlor-Adsorption auf Si(111)-(7x7)                            | 87           |
| 4.2.1 Symmetrie der Cl-induzierten Zustände                         | 87           |
| 4.2.2 Zweidimensionale Energiedispersionen                          | 96           |
| 4.2.3 Winkelverteilung der Photoemission                            | 105          |
| 4.3   Chlor-Adsorption auf Ge(111)-c(2x8)                           | 111          |
| 4.3.1 Symmetrie der Cl-induzierten Zustände                         | 111          |
| 4.3.2 Zweidimensionale Energiedispersionen                          | 114          |
| 4.3.3 Winkelverteilung der Photoemission                            | 119          |
| 4.4   Zusammenfassung                                               | 123          |
| <br><u>Literaturverzeichnis</u>                                     | <br>125      |
| <br><u>Zusammenfassung</u>                                          | <br>I        |

## 1. Einleitung

Die Kenntnis der Vorgänge der Adsorption von Atomen oder Molekülen auf Oberflächen bildet eine wichtige Grundlage für das Verständnis der Gas-Festkörper Reaktionen /1/ und der Ausbildung von Festkörper-Grenzflächen /2/. Die geometrische Anordnung der Atome und die Eigenschaften der elektronischen Zustände im Oberflächenbereich sind die grundlegenden Informationen zur Charakterisierung eines Adsorbatsystems. Bei Halbleitern konzentrierte sich das Interesse in der Vergangenheit stark auf die Untersuchung der Oxidation, da die Halbleiter-Oxid Grenzfläche die Eigenschaften vieler elektronischer Bauelemente bestimmt /3/. Für die Klärung einiger grundlegender physikalischer Fragestellungen ist jedoch die Heterogenität der Sauerstoff-Adsorption auf Halbleitern /4-6/ hinderlich. So ist zum Beispiel die Anwendung spektroskopischer Methoden, die eine zweidimensional periodische Ordnung voraussetzen, hier nicht möglich.

Monoatomare Chlor-Schichten haben hingegen aufgrund ihrer in der Regel guten Ordnung Modellcharakter für die Untersuchung von Adsorbat-Halbleiter Systemen /7/.

Darüber hinaus spielt die Halogen-Halbleiter-Wechselwirkung bei zwei technischen Anwendungen im Bereich der Mikroelektronik eine Rolle. Das übliche Verfahren zur Herstellung epitaktischer Silizium-Schichten ist die Gasphasenepitaxie /8/. Die Abscheidung von Silizium erfolgt hierbei durch die chemische Zersetzung von Chlorsilanen auf der Substratoberfläche. Andererseits ist es möglich, mit Hilfe von Halogenen oder Halogen-Verbindungen Halbleiter zu ätzen, um Mikrostrukturen zu erzeugen /9/.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Chlor-Adsorption auf verschiedenen einkristallinen Halbleiter-Oberflächen /10-13/. Als Untersuchungsmethoden werden die oberflächenempfindliche Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie und die winkelaufgelöste Valenzband-Photoelektronen-Spektroskopie angewendet. Die Messungen wurden am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) unter Verwendung des kontinuierlichen Spektrums der Synchrotronstrahlung /17/ im Photonenenergiebereich 18 - 130 eV durchgeführt.

Ziel der Untersuchung war zunächst die Bestimmung der Chlor-induzierten elektronischen Struktur der Oberfläche, insbesondere der Einflüsse der Adsorbat-Substrat und Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung. Da elektronische Eigenschaften und atomare Anordnung eng miteinander verknüpft sind, ist es möglich, aus photoelektronenspektroskopischen Messungen indirekt Information über die geometrische Struktur der Oberfläche abzuleiten. Diese Untersuchungen bilden einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit.

Zum Nachweis von Energie und Impuls der emittierten Photoelektronen wurde ein "Display"-Elektronen-Energieanalysator /14,15/ verwendet. Mit dem Analysator ist es möglich, innerhalb des Akzeptanzkonus von ca.  $90^\circ$  Öffnungswinkel die Energie und die Emissionsrichtung der Photoelektronen für alle Winkel gleichzeitig zu analysieren. Um die Vorteile des Spektrometers voll nutzen zu können, wurde ein zweidimensionales paralleles Datenerfassungssystem entwickelt /16/. Dessen Eigenschaften und Möglichkeiten werden im zweiten Kapitel dieser Arbeit beschrieben.

Trotz zahlreicher theoretischer Arbeiten zur Adsorption von Chlor auf Halbleitern existieren relativ wenige experimentelle Daten (im einzelnen siehe Kapitel drei und vier). Systematische winkelaufgelöste photoelektronenspektroskopische Messungen sind nur an der Adsorption auf GaAs(110)-(1x1)- und Si(111)-(2x1)-

Spaltflächen durchgeführt worden /18,19/. Die meisten Untersuchungen beschäftigen sich mit winkelintegrierter Photoelektronen-Spektroskopie /36-38,113,141/, mit der jedoch eine Bestimmung der Energiedispersion elektronischer Zustände nicht möglich ist. Neuere SEXAFS- (surface extended x-ray absorption fine structure)- Messungen /86/ erbrachten für Cl/Si(111)-(7x7) und Cl/Ge(111)-(1x1) erste direkte Strukturinformationen. Die Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie wurde bisher noch nicht zur Charakterisierung dieser Systeme benutzt.

Die Bindungsenergien von Rumpfniveaus sind abhängig von der elektronischen Konfiguration und der atomaren Umgebung des betrachteten Atoms. Die Bestimmung der Bindungsenergieverschiebungen an Oberflächen von Festkörpern gibt damit indirekt Aufschluß über die Geometrie der Oberfläche. Über die Abstimmung der Energie des absorbierten Photons kann die Austrittstiefe der emittierten Photoelektronen variiert werden und die Trennung von Volumen- und Oberflächen-Anteilen ist möglich. Die aus solchen Messungen ableitbaren Strukturinformationen werden im dritten Kapitel für die Chlor-Adsorption auf GaAs(110), Ge(111), Ge(100) und Si(111) diskutiert und die sich daraus ergebenden Strukturmodelle vorgestellt.

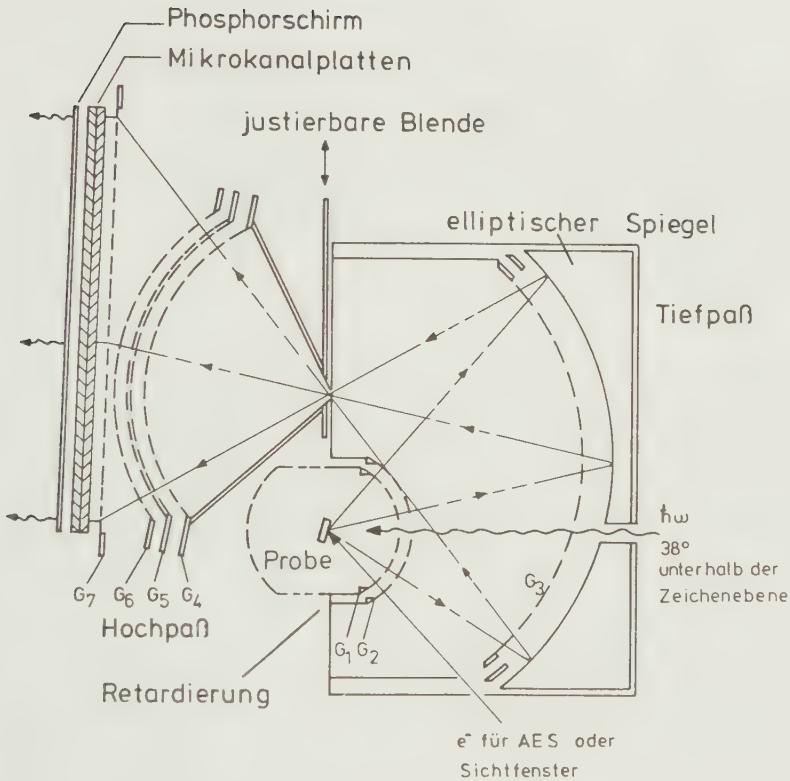
Mit winkelaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie wird für die zweidimensional geordneten Systeme Cl/Si(111)-(7x7) und Cl/Ge(111)-(1x1) die Energiedispersion der Chlor-induzierten Valenzbandzustände an der Oberfläche bestimmt. Die natürliche Polarisierung der Synchrotronstrahlung erlaubt zusätzlich die Feststellung der Symmetrie der Zustände über Auswahlregeln. Der Einfluß der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung auf die Ausbildung der zweidimensionalen Elektronenzustände kann an verschiedenen Stellen verdeutlicht werden. Abschließend wird im vierten Kapitel die Winkelverteilung der Photoemission aus Cl-induzierten Zuständen diskutiert.

## 2. Experimenteller Aufbau

### 2.1 "Display"-Elektronen-Energieanalysator

Zur Messung der Energie und Emissionsrichtung der Photoelektronen wurde ein von D.Rieger konstruierter "Display"-Elektronen-Energieanalysator verwendet (EMDA = ellipsoidal-mirror display analyzer) /14,15/. Es handelt sich dabei um einen modifizierten Aufbau einer von Eastman et al. erstmalig realisierten Konstruktion /20/. Das Funktionsprinzip und die Eigenschaften des Analysators werden im folgenden kurz beschrieben. Dabei sollen insbesondere die Abbildungseigenschaften, die für die Datenverarbeitung wichtig sind, hervorgehoben werden.

Abb.2.1 zeigt eine Aufsicht des Analysators. Das Licht fällt unter einem Winkel von  $38^\circ$  außerhalb der Zeichenebene auf die Probe. Die emittierten Photoelektronen werden zwischen dem elliptischen Elektronenspiegel und dem elliptischen Netz  $G_3$  durch ein Gegenfeld ( $E_r$ ) verzögert. Diese Anordnung bildet einen Tiefpaß-Energiefilter. Elektronen mit einer kinetischen Energie geringer als einer charakteristischen Abschneideenergie werden reflektiert, Elektronen mit höherer kinetischer Energie am Elektronenspiegel absorbiert. Liegt der Probenort nahe dem optischen Fokus des Elektronenspiegels, so werden die reflektierten Elektronen in einen Punkt nahe dem zweiten optischen Fokus abgebildet. Die nachfolgende sphärische Gegenfeldanordnung ( $G_4$ - $G_6$ ) bildet einen Hochpaß-Energiefilter. Damit ergibt sich ein Bandpaß-Energieanalysator im ganzen Akzeptanzkonus von  $88^\circ$  Öffnungswinkel. Durch eine Vorretardierungsstufe ( $G_1, G_2$ ) werden die Photoelektronen auf eine konstante Paßenergie  $E_p$  (typischerweise 10 eV) beschleunigt oder verzögert. Zwischen Probe und Gitter  $G_1$  kann eine Spannung zur Kompensation der verschiedenen Austrittsarbeiten angelegt werden, damit der Raum vor



**Abb. 2.1 :** Skizze des "Display"-Elektronen-Energieanalysators

Vorretardierungsstufe : sphärische Netze  $G_1, G_2$

Tiefpaß : rotationselliptischer Spiegel und Netz  $G_3$

Hochpaß : sphärische Netze  $G_4, G_5, G_6$

Elektronennachweis : zwei-stufige Mikrokanalplatten  
und Phosphorschirm

Potentiale :  $U_{\text{Probe}} = U_1 - \Delta\phi$  (Austrittsarbeitendifferenz  
zwischen Probe und  $G_1$ )

$$U_2 = U_3 = U_4 = U_6 = U_7 = 0$$

$$U_{\text{Spiegel}} \approx -E_I/e, \quad U_5 = -(E_I - \Delta E)/e$$

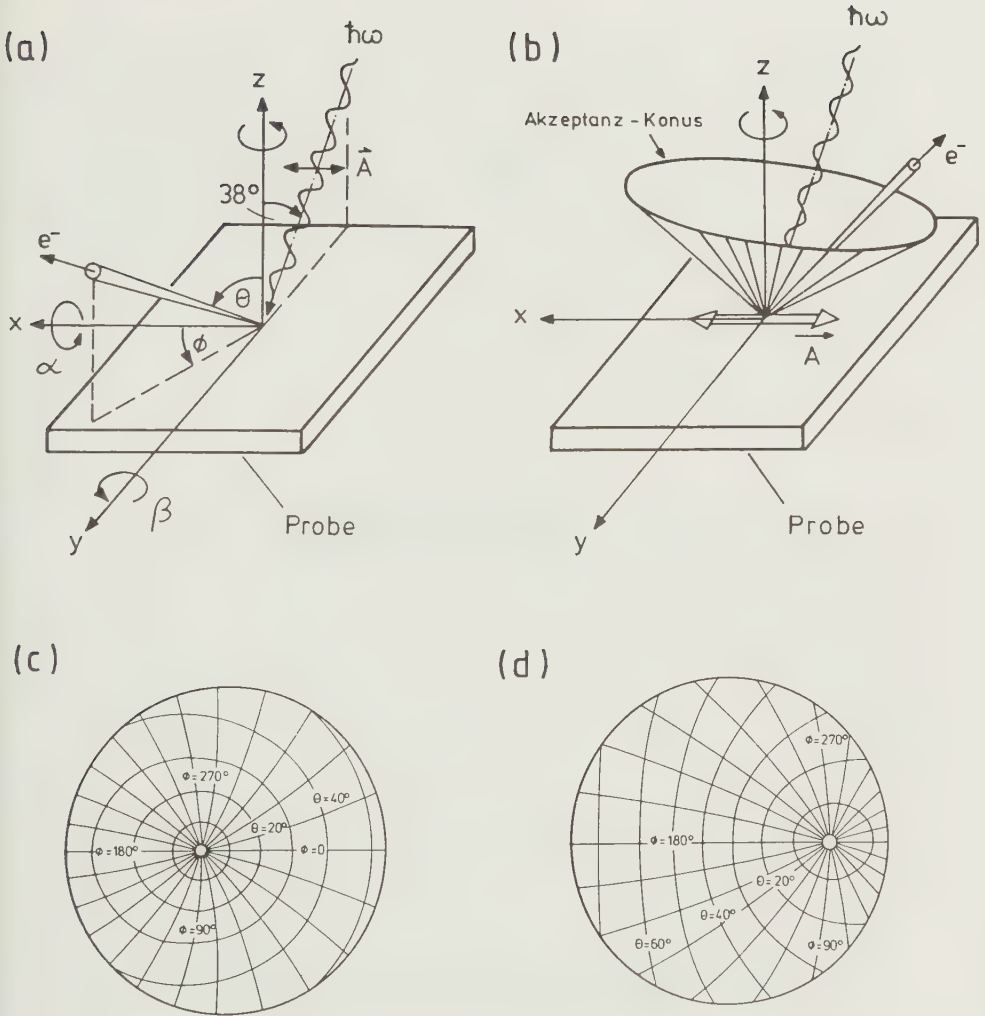
$U_{\text{Probe}}$  und  $U_1$  werden zur Energieanalyse  
parallel variiert

der Probe feldfrei bleibt und Verzerrungen der Elektronenbahnen vermieden werden. Durch Variation der Probenspannung (zusammen mit der Spannung an  $G_1$ ) wird die Energie der analysierten Photoelektronen variiert. Für  $E_p = 10$  eV lassen sich Energieauflösungen von  $\Delta E \leq 300$  meV bei Ausnutzung des vollen Akzeptanzkonus und  $\Delta E \geq 100$  meV mit eingeschränktem Akzeptanzkonus erreichen.

Die Elektronen werden durch Mikrokanalplatten als ortsauflösendem Detektor vervielfacht und auf einem Phosphorschirm dahinter in Photonen-Pulse umgewandelt. Durch die Abbildung der reflektierten Elektronen im elliptischen Elektronenspiegel bleibt die Winkelinformation erhalten. Ein bestimmter Bildort  $(x,y)$  auf dem Phosphorschirm kann eindeutig einer Emissionsrichtung (gegeben durch Polarwinkel  $\Theta$  und Azimutalwinkel  $\phi$  relativ zur Probennormalen (vgl. Abb. 2.2a) bei einer bestimmten Probenstellung (gegeben durch zwei Drehwinkel  $\alpha, \beta$ , vgl. Abb. 2.2a) zugeordnet werden. Durch Berechnung der Elektronenbahnen konnte von D. Rieger dafür eine analytische Funktion  $F$  angegeben werden.

$$(x,y) = F_{\alpha,\beta}(\Theta,\phi) \quad (2.1)$$

Für die in Abb. 2.2a gezeigte Probenstellung (Normalstellung) ist in Abb. 2.2b der Winkelakzeptanzkonus und in Abb. 2.2c die Projektion der Emissionswinkel auf den runden Phosphorschirm hinter den Mikrokanalplatten dargestellt. In der Normalstellung (Drehwinkel  $\beta = 0^\circ$ ) fällt das Licht unter  $38^\circ$  zur Probennormalen ein. Bei Verwendung von linear polarisierter Synchrotronstrahlung ergibt sich reine s-Polarisation und der  $\vec{A}$ -Vektor des Lichts liegt parallel zur Proben-Oberfläche. Mit dieser Geometrie ist es möglich, winkelaufgelöste Photoelektronenspektren in normaler Emission für reine s-Polarisation aufzunehmen. Durch Drehung der Probe um die y-Achse (Drehwinkel  $\beta$ )



**Abb.2.2 :** (a) Probengeometrie (Normalstellung) mit Winkeldefinitionen für Lichteinfall, Elektronenemission ( $\theta, \phi$ ) und Drehbewegungen der Probe ( $\alpha, \beta$ )  
 (b) Darstellung des Winkel-Akzeptanzkonus des Analysators in der Geometrie (a)  
 (c) Projektion der Emissionsrichtungen auf die Mikrokanalplatten und den Phosphorschirm in der Normalstellung (a) (Drehwinkel  $\beta = 0^\circ$ , s-Polarisation mit Synchrotronstrahlung)  
 (d) Projektion der Emissionsrichtungen für  $\beta = 40^\circ$

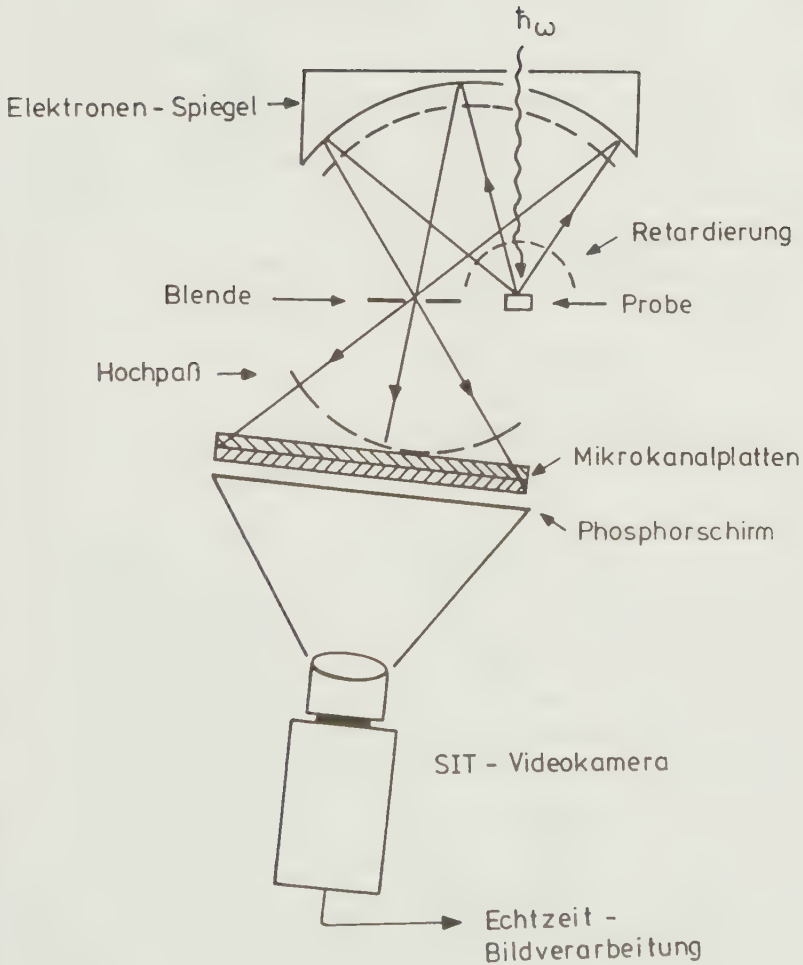
stellt man eine Geometrie mit gemischter sp-Polarisation ein und der  $\vec{A}$ -Vektor liegt schräg in Bezug auf die Oberfläche. In Abb.2.2d ist die Projektion der Emissionswinkel auf den Phosphorschirm für  $\beta = 40^\circ$  gezeigt. Die Winkelauflösung des Analysators liegt bei  $\Delta\theta = \pm 1.8^\circ$ . Der Polarwinkel bzw. Azimutalwinkel der Emissionsrichtung kann mit einer Genauigkeit von  $2^\circ$ - $3^\circ$  bzw.  $3^\circ$ - $6^\circ$  bestimmt werden.

## 2.2 Paralleles Datenerfassungssystem

Mit dem "Display"-Elektronen-Energieanalysator wird für eine bestimmte kinetische Energie die Winkelverteilung der Photoemission (ADP = angular distribution picture) gleichzeitig für alle Winkel  $\theta$  und  $\phi$  innerhalb des Akzeptanzkonus analysiert und durch die Mikrokanalplatten verstärkt. Es handelt sich hierbei also um einen zweidimensionalen Energieanalysator. Um dessen Vorteile voll nutzen zu können, sollten die Daten möglichst auch parallel weiterverarbeitet werden. Dabei bieten sich drei Alternativen an /21/ :

- a) optische Darstellung der Intensitätsverteilung auf einem Phosphorschirm mit Weiterverarbeitung über eine Video-Kamera und ein digitales Bildverarbeitungssystem,
- b) Auslesung über eine Widerstands-Platte als Anode und ladungsempfindliche Verstärker /22/ sowie
- c) Auslesung über ein Anoden-Array (typischerweise  $64 \times 64$  einzelne Anoden) mit Kopplung jeder einzelnen Anode an einen separaten Zähl-Kanal.

Die Möglichkeit (b) ist nur für Zählraten bis zu  $10^5 \text{ s}^{-1}$  ge-



**Abb.2.3 :** Prinzip der Messung der Winkelverteilung der Photoemission :  
Die Intensitätsverteilung auf dem Phosphorschirm hinter den Mikrokanalplatten wird mit einer SIT-Video-Kamera aufgenommen und durch ein digitales Echtzeit-Bildverarbeitungssystem weiterverarbeitet.

eignet. Mit dem Analysator werden jedoch Zählraten von bis zu  $10^7 \text{ s}^{-1}$  in winkelintegrierten Spektren erreicht. Die Möglichkeit (c) wiederum erfordert einen sehr hohen technischen Aufwand. Digitale Bildverarbeitungssysteme (Möglichkeit(a)) werden heute jedoch in vielen technischen Bereichen angewendet /23,24/ und zu Video-Kameras kompatible Geräte sind erhältlich. Ein solches paralleles zweidimensionales Datenerfassungssystem, das auf der optischen Auslesung der Intensitäten der Photoemission basiert, wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut /16/ (vgl. Abb.2.3).

### 2.2.1 Komponenten des Datenerfassungssystems

Die Intensitätsverteilung auf dem Phosphorschirm wird mit einer hochempfindlichen SIT-Video-Kamera aufgenommen (SIT = silicon intensified target; Kamera: Hamamatsu C 1000-12; Bildröhre: Thomson-CSF, TH 9659 Nocticon). Das Video-Signal der Kamera wird anschließend in einem Echtzeit-Bildverarbeitungssystem (Modell HAMS, VTE Digitalvideo) digitalisiert und zwischengespeichert. Kamera und Bildverarbeitungssystem (BVS) sind die zentralen Komponenten des Datenerfassungssystems (vgl. Abb.2.4). Eine in das BVS integrierte Arithmetikeinheit (ALU = arithmetic logic unit) erlaubt die rekursive Verknüpfung des Speicherinhaltes mit den nachfolgenden, digitalisierten Video-Signalen. Verschiedene Video-Bilder werden in Echtzeit, d.h. mit einer Frequenz von 25 Hz digitalisiert und miteinander verknüpft. Ein Monitor zeigt jeweils den aktuellen Speicherinhalt an. Die Funktionen des BVS werden von einem Rechner (DEC-PDP 11/23 mit RT 11-Betriebssystem) gesteuert. Der Datentransfer zwischen BVS und Rechner erfolgt über DMA (direct memory access). Die Daten können während der Messung auf zwei Speicherplatten mit je 5 Mbyte

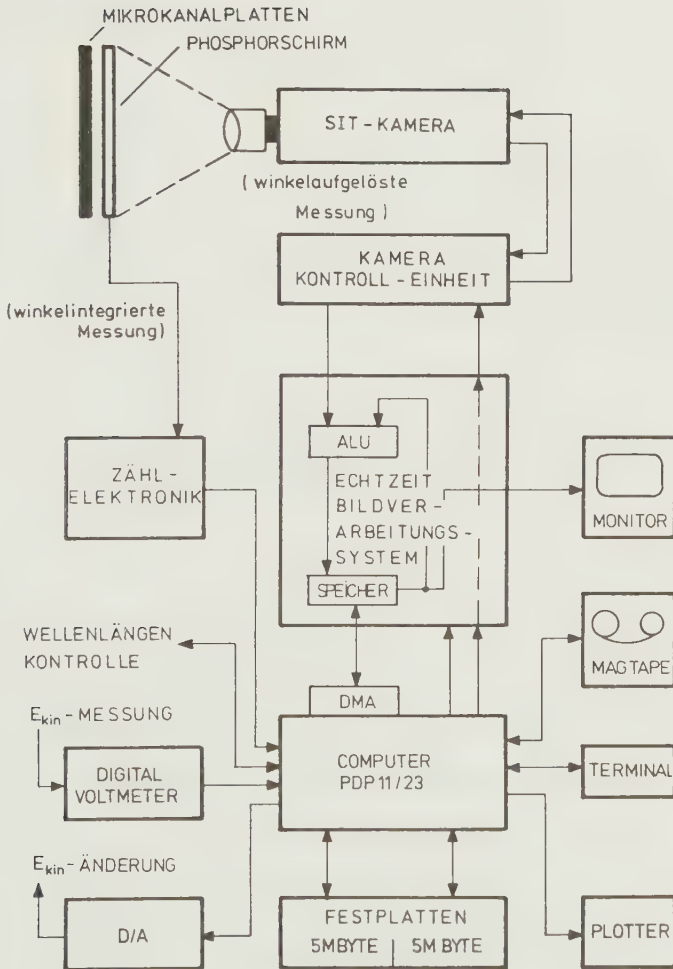


Abb.2.4 : Übersicht über die Komponenten des Datenverarbeitungssystems

Kapazität abgelegt werden. Als Langzeit-Datenspeicher dienen Magnetbänder.

Für winkelintegrierte Messungen werden die Elektronen-Pulse am Phosphorschirm abgegriffen und mit herkömmlicher Zählelektronik (Ratemeter oder Timer/Counter) verarbeitet. Dabei bietet sich wegen des großen erfaßten Raumwinkelbereiches des Analysators die Möglichkeit der Messung echter winkelintegrierter Spektren mit hoher Zählrate (bis zu  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ).

#### 2.2.2 Aufnahme von Winkelverteilungsmustern (ADP's)

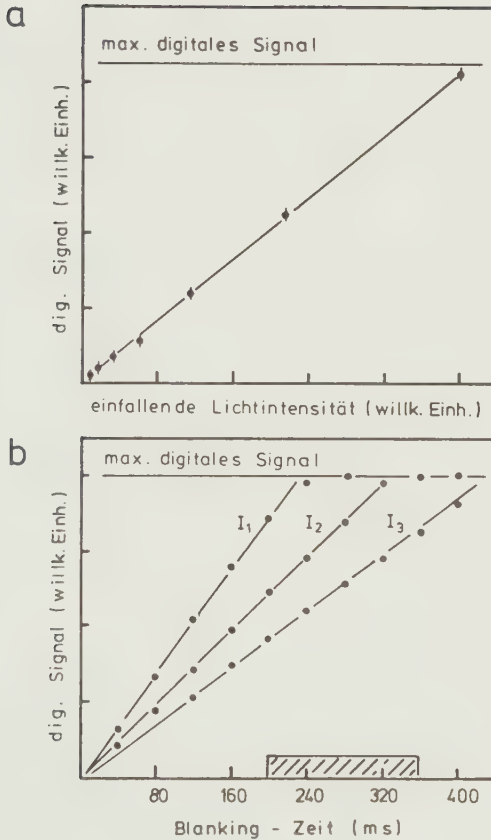
Die Aufnahme von Winkelverteilungsmustern (ADP's) bei fester kinetischer Energie bildet die Grundlage für die verschiedenen Arten, den Analysator zu betreiben. Mit der Kombination aus SIT-Kamera und Bildverarbeitungssystem (BVS) bieten sich drei Möglichkeiten der Integration bzw. Mittelung an, um das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Messung von ADP's zu erhöhen:

- a) analoge Integration in der SIT-Kamera
- b) digitale Summation im BVS
- c) Mittelung und Summation im Rechner

Im folgenden werden die Funktionsabläufe in diesen drei Stufen beschrieben.

##### a) analoge Integration in der SIT-Kamera

Die in der Photokathode der SIT-Kamera ausgelösten Photoelektronen werden auf eine Silizium-Dioden-Matrix (Target) beschleunigt.



**Abb.2.5 :** Linearitätscharakteristik der SIT-Video-Kamera

- a) Veränderung des Ausgangssignals bei variabler Lichtintensität
- b) Veränderung des Ausgangssignals bei fester einfallender Lichtintensität und variabler Integrationszeit (Blanking-Zeit) für verschiedene Intensitäten  $I_i$  ( $I_1 > I_2 > I_3$ ). Auf der Zeit-Achse ist der Bereich der typischerweise benutzten Blanking-Zeiten schraffiert.

Die einzelnen Dioden sind aufgeladen. Die auftreffenden Photoelektronen lösen Sekundärelektronen aus, die zu einer Verstärkung des Signals und einer Entladung der Dioden des Targets (Pixel) führen. Mit einem Elektronenstrahl wird das Target in definierten Zeitintervallen abgetastet und wieder aufgeladen /25/. Die dabei auf ein Pixel abfließende Ladung ist ein Maß für die anfallende Lichtintensität. Die Austastung des Elektronenstrahls kann für definierte Zeiten unterbrochen werden (Blanking-Zeiten). Damit ergibt sich die Möglichkeit der analogen Integration des Signals auf dem Target der SIT-Kamera. Die Blanking-Zeiten ( $T_b$ ) werden vom Rechner gesteuert und betragen ein Vielfaches von 40 ms.

$$T_b = n_b \cdot 40 \text{ ms} \quad n_b = 1, 2, 3 \dots \quad (2.2)$$

Sie sind begrenzt durch Sättigung (vollständige Entladung eines Pixels auf dem Target) sowie ansteigenden Dunkelstrom und laterale Leckströme.

Die Linearität der Kamera wurde auf zwei verschiedene Arten getestet. In Abb.2.5a ist das analoge Signal für ein bestimmtes Pixel in Abhängigkeit von der einfallenden Lichtintensität aufgetragen. Die Lichtintensität wurde durch kalibrierte Graufilter variiert. Die Signalstärke ist angegeben durch den Inhalt des entsprechenden Speicherplatzes im BVS. Bis zum maximal digital speicherbaren Wert (8 bit pro Pixel für dieses BVS) zeigt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abweichung vom linearen Verhalten. In Abb.2.5b ist der Signalanstieg bei variabler Integrationszeit auf dem Target und fester Lichtintensität dargestellt. Auch hier zeigt sich bis zu 95% der Maximalintensität keine Abweichung vom linearen Verhalten. Die Messung ist für drei verschiedene Lichtintensitäten ( $I_1, I_2, I_3$ ) gezeigt. Die typischerweise verwendeten Integrationszeiten liegen zwischen 200 ms und 360 ms. Die dabei

auftretenden Dunkelströme waren kleiner als 10%. Die Bildröhre wird derzeit im Meßbetrieb nicht gekühlt. Durch eine Kühlung läßt sich der Dunkelstrom weiter reduzieren. Damit ist der Übergang zu noch längeren Integrationszeiten möglich /25/. Laterale Leckströme konnten bei den benutzten Blanking-Zeiten nicht beobachtet werden.

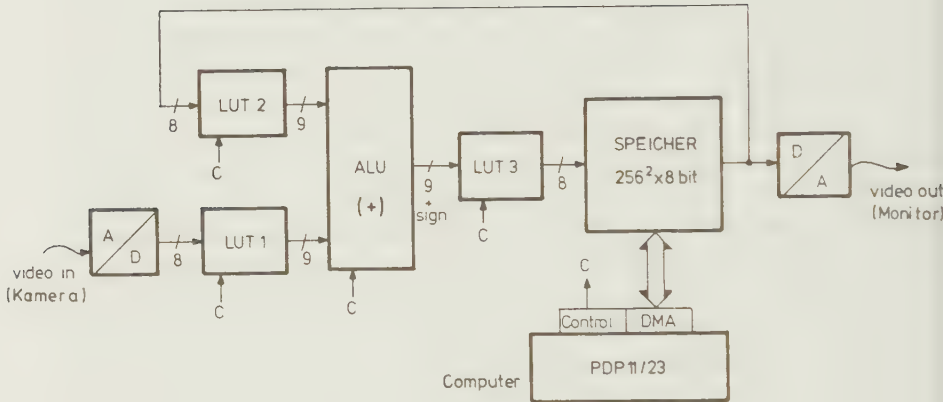
Durch eine Austastung der Information auf dem Target der Bildröhre wird die vorher gespeicherte Information nicht vollständig gelöscht /26/. Aus diesem Grund wird nach Veränderung der kinetischen Energie am Analysator einige Male eine Elektronenstrahl-Austastung ohne weitere Informationsverarbeitung vorgenommen. Damit ist gewährleistet, daß vor der Aufnahme eines neuen ADP's die Information des vorangegangenen ADP's vollständig gelöscht ist.

#### b) digitale Summation im Bildverarbeitungssystem

Das Video-Signal der Kamera wird im BVS mit einer Auflösung von 8 bit (= 256 Graustufen) digitalisiert und als Datenfeld von 256 x 256 Bildpunkten (Pixeln) gespeichert. Abb.2.6 zeigt ein Blockschaltbild des BVS. Auf die beiden Eingänge der Arithmetik-Einheit werden sowohl der aktuelle Speicherinhalt als auch das Signal des gerade digitalisierten Video-Bildes gelegt. Damit ist eine pixelweise Addition hintereinander aufgenommener Video-Bilder in Echtzeit möglich.

»

Da der Bildspeicher nur eine Kapazität von 8 bit pro Pixel aufweist, muß verhindert werden, daß bei Addition von mehreren Bildern ein Überlauf auftritt. Dazu dienen die LUT's (look-up tables) in den beiden Eingängen (LUT1, LUT2) und im Aus-



**Abb.2.6 :** Blockschaltbild des Bildverarbeitungssystems (BVS):

Zwei LUT's (look-up table) sind in die Eingänge der Arithmetik-Einheit (ALU = arithmetic-logic unit) geschaltet. Die eine ist über einen A/D-Wandler mit dem Video-Signal verbunden, die andere mit dem Bildspeicher. Der Bildspeicher-Inhalt wird über einen D/A-Wandler auf einem Monitor sichtbar gemacht. Die ALU und die LUT's werden vom Rechner gesteuert. Der Datentransfer zum Rechner erfolgt über DMA (= direct memory access).

gang (LUT3) der ALU. Ein LUT verknüpft die Eingangsintensität ( $I_{\text{ein}}$ ) mit der Ausgangsintensität ( $I_{\text{aus}}$ ) über eine frei wählbare Funktion  $f$ :

$$I_{\text{aus}} = f(I_{\text{ein}}) \quad (2.3)$$

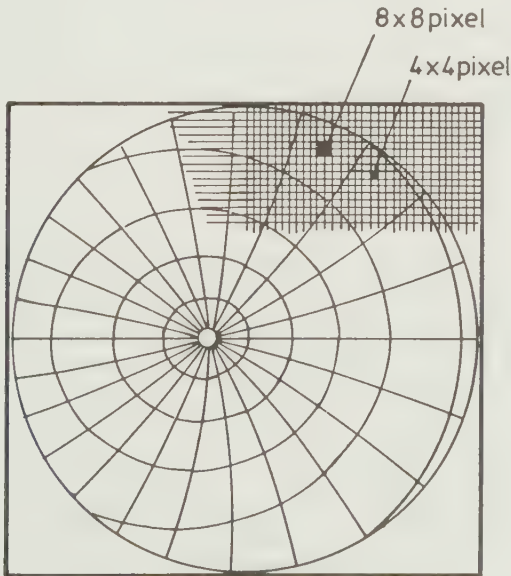
zur Skalierung der Daten in den LUT's werden Funktionen der Art

$$f(I_{\text{ein}}) = 2^{-n} \cdot I_{\text{ein}} \quad n = 0, 1, 2, 3 \quad (2.4)$$

verwendet. In einer Summationsroutine werden acht aufeinanderfolgende Video-Bilder mit gleicher Wichtung addiert. Jedes einzelne Bild wird daher in der Summe mit einer Auflösung von 5 bit (= 32 Graustufen) verarbeitet. Einer weiteren Erhöhung der Zahl der summierten Bilder ist eine Grenze gesetzt, da damit gleichzeitig eine Verringerung der Auflösung im Einzelbild auf 4 bit (= 16 Graustufen) oder kleiner verbunden ist. Diese Beschränkung der Echtzeit-Addition könnte durch Einsatz eines neuen BVS mit 16-bit Datenstruktur aufgehoben werden.

### c) Mittelung und Summation im Rechner

Die im BVS zwischengespeicherte Information ( 64 kbyte pro Bild) wird mit DMA-Transfer in den Rechner übertragen. Dort



**Abb.2.7 :** Bild des Phosphorschirms mit einer Projektion des Winkelnetzes (s.Abb.2.2c). Die Orts- bzw. Winkelauflösung des abgespeicherten ADP's ist durch ein 4 x 4 Pixel gegeben. Winkelaufgelöste Spektren können auf einem Bereich von 4 x 4 Pixeln oder 8 x 8 Pixeln ausgelesen werden.

wird das  $256 \times 256 \times 8$  bit Datenfeld durch Summation über jeweils  $4 \times 4$  Datenpunkte auf ein Feld von  $64 \times 64 \times 12$  bit Daten reduziert. Das entspricht einer mittleren Winkelauflösung von  $\Delta\theta = 1.4^\circ$  (s. Abb. 2.7) und ist der Winkelauflösung von  $\Delta\theta = \pm 1.8^\circ$  des "Display"-Elektronen-Energieanalysators angemessen. Zur weiteren Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses besteht die Möglichkeit, mehrere durch Integration in der Kamera, Summation im BVS und Datenreduktion entstandene ADP's im Rechner aufzusummieren. Jedes ADP wird danach als  $64 \times 64 \times 8$  bit Datenfeld (4 kbyte pro ADP) auf Magnetplatte abgelegt.

Während die Datenverarbeitung in der Kamera und im BVS in Echtzeit ohne Meßzeitverlust abläuft, können die Zeiten für den Datentransfer und die Summation im Rechner nicht zur weiteren Datenaufnahme benutzt werden. Um diese Zeiten möglichst gering zu halten, sind alle Programme zur Datenerfassung in Assembler-Sprache geschrieben. Die Zeit der Aufnahme eines ADP's ist dann durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$T_{ADP} = n_a (8 \cdot T_b + T_{Tr}) + T_t \quad (2.5)$$

Dabei ist  $T_b$  die Blanking-Zeit in der Kamera ( $T_b = n_b \cdot 40$  ms, typischerweise  $6 \leq n_b \leq 9$ );  $T_{Tr}$  die Zeit für einen Datentransfer via DMA und Datenreduktion im Rechner (2.1s);  $n_a$  die Zahl der im Rechner aufsummierten Bilder und  $T_t$  die Zeit für die Ablage eines ADP's auf Magnetplatte (1.5s). Die eigentliche Integrationszeit ist gegeben durch:

$$T_{int} = 8 \cdot n_a \cdot T_b \quad (2.6)$$

Für typische Werte von  $n_a = 2 - 8$  und  $n_b = 8$  ergeben sich Meßzeiten von  $T_{ADP} = 10.8s - 38.8s$  bei effektiven Integrationszeiten von  $T_{int} = 5.1s - 20.5s$ . Das heißt, die Meßzeit für ein ADP entfällt zu etwa gleichen Teilen auf Integrationszeit und

Rechenzeit.

### 2.2.3 Vier Betriebsarten des Analysators

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Aufnahme einzelner ADP's beschrieben. Durch Messung dieser ADP's für verschiedene Energien (E) der Photoelektronen erhält man die Intensität der Photoemission in Abhängigkeit von drei Variablen:  $N(E, \theta, \phi)$ . Das entspricht einem Satz von 750 parallel verarbeiteten winkelaufgelösten Photoelektronenspektren (AREDC's = angle-resolved energy distribution curves). Typischerweise werden dafür 160 ADP's aufgenommen und eine Datenmenge von 640 kbyte muß abgespeichert werden. Gemäß Gleichung (2.5) werden Meßzeiten von 30 - 90 Minuten erreicht. Eine vergleichbare Messung dauert mit einem konventionellen nulldimensionalen Energieanalysator mehr als 100-mal so lange. Die parallele Datenerfassung hat zudem den Vorteil, daß alle Spektren unter den gleichen Bedingungen (wie z.B. Probenpräparation) aufgenommen werden.

Für die Messung eines Photoelektronenspektrums für einen festen Emissionswinkel wird nur die Information aus dem entsprechenden Bereich des ADP's (4 x 4 Pixel oder 8 x 8 Pixel) verarbeitet (nulldimensionale Punkt-Messung). Die Zeiten für Datentransfer und Datenreduktion im Rechner fallen nicht mehr ins Gewicht ( $T_{Tr}, T_t = 0$ ). Somit halbiert sich die Meßzeit ungefähr. Der Vergleich zeigt, wie effektiv der zweidimensionale Meßmodus ist. Die parallele Aufnahme von 750 AREDC's benötigt nur die doppelte Zeit der nulldimensionalen Punkt-Messung.

Schließlich werden für winkelintegrierte Spektren die Elektronenpulse am Phosphorschirm gezählt. Der Analysator bietet dabei

die Vorteile der echten Integration über einen großen Raumwinkelbereich und damit verbundener hoher Zählraten.

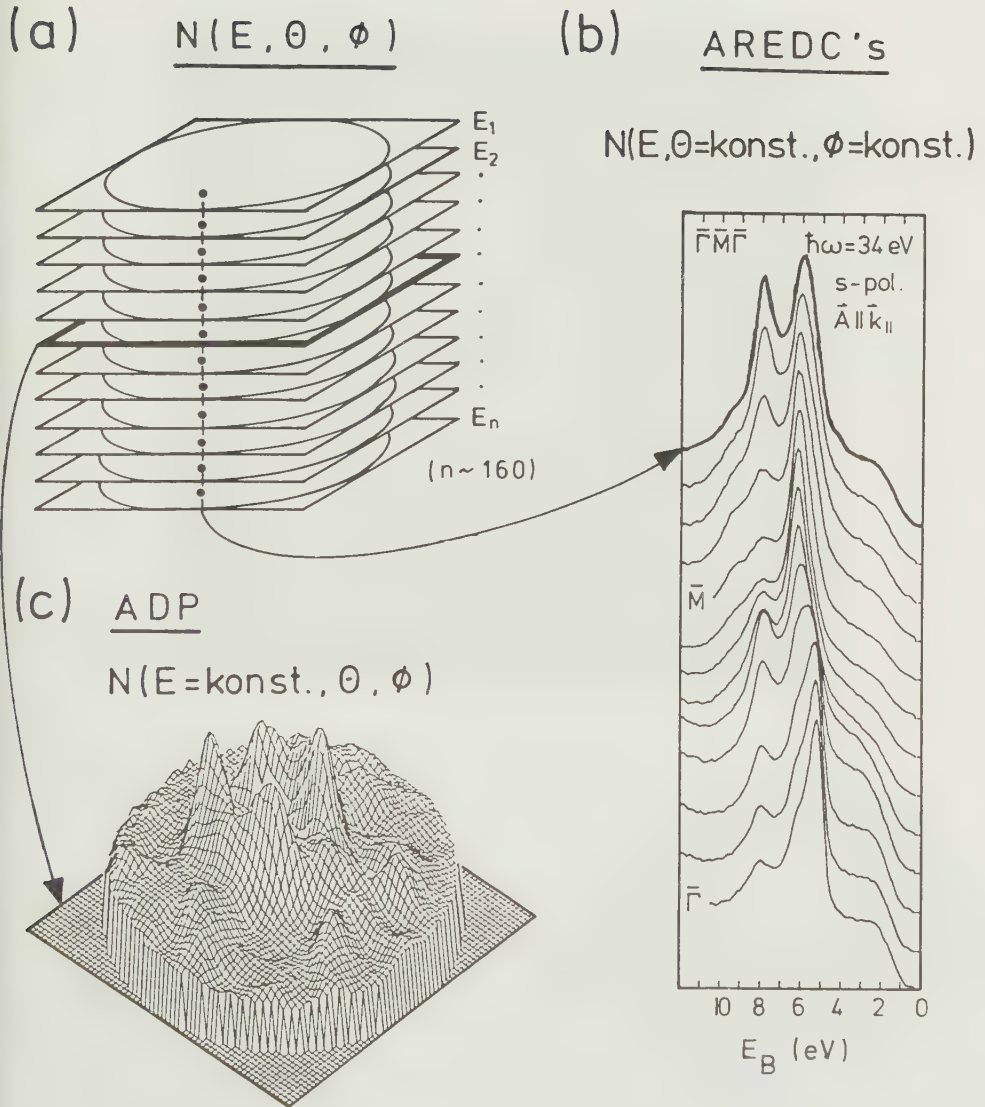
Mit dem beschriebenen parallelen Datenerfassungssystem kann der "Display"-Elektronen-Energieanalysator auf vier verschiedene Arten betrieben werden. Damit sind die Möglichkeiten dieses Spektrometers /27/ voll nutzbar gemacht:

- Aufnahme von Winkelverteilungsmustern (ADP's) :  $N ( E = \text{konst.}, \Theta, \phi )$
- parallele zweidimensionale Messung winkelaufgelöster Spektren :  $N ( E, \Theta, \phi )$
- Aufnahme einzelner winkelaufgelöster Spektren (nulldimensionale Punkt-Messung) :  $N ( E, \Theta=\text{konst.}, \phi=\text{konst.} )$
- winkelintegrierte Messung :  $N ( E )$

Diese verschiedenen Betriebsmodi werden nur durch das Abrufen des entsprechenden Steuerprogramms im Rechner aktiviert.

#### 2.2.4 Datenbearbeitung

Nach einer parallelen zweidimensionalen Messung der Photoelektronenspektren sind die Daten  $N ( E, \Theta, \phi )$  als Stapel von ADP's abgespeichert. Die Datenstruktur ist in Abb.2.8a schematisch dargestellt. Ein winkelaufgelöstes Photoelektronenspektrum er-



**Abb.2.8 :** Datenstruktur und Bearbeitung nach einer parallelen zwei-dimensionalen Messung:

- (a) abgelegte Meßdaten als Stapel von ADP's für verschiedene Energien
- (b) Auslesung von AREDC's für jeweils feste Pixel durch alle ADP's
- (c) Darstellung eines ADP's für eine feste Energie

hält man durch Auslesung der Intensität für eine feste Pixel-Position in allen ADP's (Abb.2.8b). Abb.4.7 und 4.16 in Kapitel vier zeigen Beispiele für Serien solcher Spektren, die gleichzeitig aufgenommen wurden.

Die von der Kamera aufgenommene Intensitätsverteilung zeigt noch nicht die genaue Intensität der Photoemission aus der zu untersuchenden Probe. Eine Reihe von Effekten ist dieser Intensitätsverteilung überlagert:

- Die Transmission des Analysators ist nicht konstant für alle Winkel.
- Die Verstärkung der Mikrokanalplatten ist ortsabhängig.
- Die Empfindlichkeit der Kamera ist inhomogen über das Target /25/.
- Die Projektion eines Raumwinkelementes  $d\Omega$  auf ein Flächenelement  $dA$  der Mikrokanalplatten ist vom Emissionswinkel abhängig (vgl.Abb.2.7).

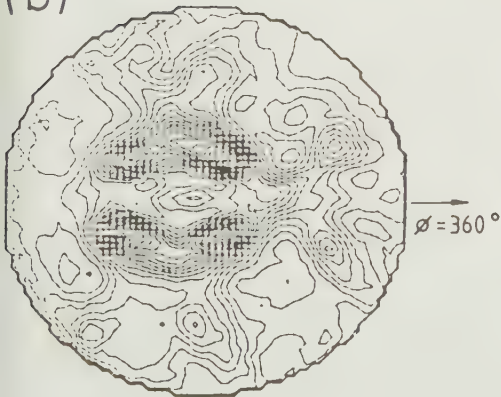
Diese Effekte können durch Normierung des unkorrigierten ADP's auf eine homogen angenommene Winkelverteilung ( $N$ ) erreicht werden. Der durch den Dunkelstrom bei der Integration in der SIT-Kamera entstehende Untergrund ( $U$ ) wird zuvor sowohl vom ADP als auch von der Normierungsverteilung ( $N$ ) abgezogen. Das korrigierte ADP ( $ADP_{\text{kor}}^{\text{r}}$ ) ergibt sich damit nach folgender Berechnung:

$$ADP_{\text{kor}}^{\text{r}} = \frac{ADP - U}{N - U} \quad (2.7)$$

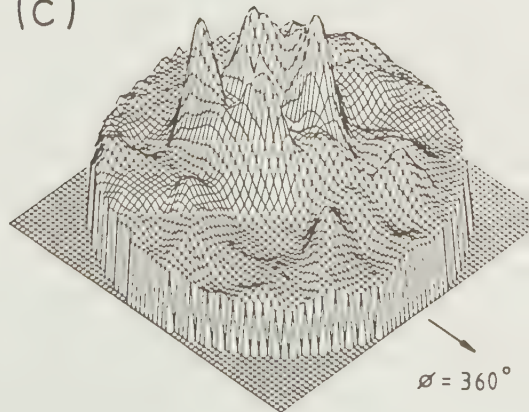
(a)



(b)



(c)



**Abb.2.9 :** Drei verschiedene Darstellungsmöglichkeiten eines ADP's als Graustufen-Bild auf dem Monitor (a), Höhenlinienplot (b) und perspektivische Darstellung (c) am Beispiel eines ADP's für GeS(001) bei einer Bindungsenergie  $E_B = 2.4$  eV, angeregt mit unpolarisierter HeI-Strahlung ( $\hbar\omega = 21.2$  eV).

Um den Dunkelstrom-Untergrund (U) zu erhalten, wird ein ADP ohne einfallendes Licht unter sonst unveränderten Bedingungen aufgenommen. Als Normierungsverteilung wird die Winkelverteilung von inelastisch gestreuten Elektronen in einen Energiebereich genommen, in dem keine Zustandsdichte-Maxima in den Endzuständen auftreten (vgl./15/). Messungen an Nickelkristallen zeigen jedoch Winkelanisotropien für solche inelastisch gestreuten Elektronen bei Anregung mit  $\hbar\omega = 100$  eV Photonenenergie von  $\leq 15\%$  /28/. Im Rahmen dieser Abweichungen kann das nach Gleichung (2.7) ausgewertete  $ADP_{\text{kor}}r$  als Winkelverteilung der Photoelektronen angesehen werden. Abb.2.9 zeigt am Beispiel der Photoemission von einer GeS(001)-Oberfläche drei verschiedene Möglichkeiten der Darstellung von ADP's: als Graustufenbild auf dem Monitor des BVS sowie als Höhenlinien-Plot und perspektivische dreidimensionale Darstellung.

## 2.3 UHV-System und Probenpräparation

### 2.3.1 UHV-System

Die Ultrahochvakuum-Apparatur besteht aus zwei Rezipienten: der Spektrometer-Kammer mit dem "Display"-Elektronen-Energieanalysator und der Probenpräparationskammer. Die beiden Rezipienten sind mit einem Durchgangsventil voneinander getrennt. Die Kristalle können mit Hilfe einer magnetischen Lineardurchführung zwischen beiden Kammern transferriert werden. Der Basisdruck liegt in der Spektrometer-Kammer im  $10^{-11}$  Torr ( $10^{-9}$  Pa)-Bereich und in der Präparations-Kammer im unteren  $10^{-10}$  Torr ( $10^{-8}$  Pa) Bereich. Eine Beschreibung der Einzelheiten des Aufbaus und der verschiedenen Möglichkeiten zur Probenpräparation findet sich in der Dissertation von D.Rieger /15/ und in der Diplomarbeit von W.Ruile /29/.

In der Präparationskammer können bis zu acht verschiedene Kristalle auf einem Probenmagazin aufbewahrt werden. Zur Charakterisierung der Struktur und Reinheit der Kristalloberflächen wurde ein LEED-System benutzt, mit dem auch Auger-Elektronen Spektren aufgenommen wurden. Die LEED-Bilder der verschiedenen Oberflächen werden in Kapitel drei zusammen mit den jeweiligen Rumpfniveau-Photoelektronenspektren vorgestellt und diskutiert.

### 2.3.2 Lichtquelle

Zu Testmessungen im Labor diente eine He-Entladungslampe mit einer festen Photonenenergie  $\hbar\omega = 21.22$  eV als Lichtquelle. Die in den Kapiteln drei und vier vorgestellten Messungen wurden am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) gemacht. Zur Monochromatisierung der Synchrotronstrahlung diente der Toroid-Gitter-Monochromator TGM3 /30,31/. Die Messungen wurden in den Jahren 1984 und 1985 in zwei jeweils dreiwöchigen Meßzeiten aufgenommen. Für die Anregung der Rumpfniveau-Elektronen waren Photonenenergien  $\hbar\omega = 36 - 130$  eV nötig. Die Anregung der Valenzband-Elektronen erfolgte im Photonenenergiebereich  $\hbar\omega = 18 - 51$  eV.

### 2.3.3 Kristall-Präparation

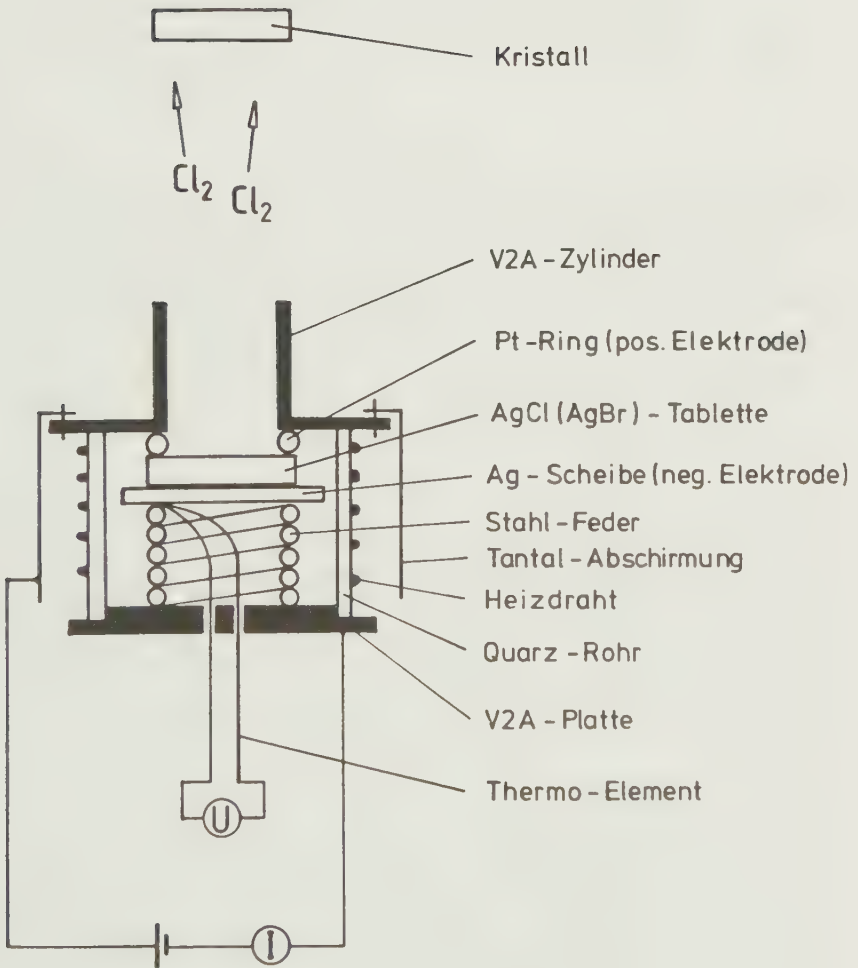
Als Silizium- bzw. Germanium-Kristalle wurden Stücke von dünnen, industriell gefertigten Kristallscheiben (wafer) verwendet, die durch eine chemomechanische Politur vorbehandelt waren. Die Reinigung der Oberflächen erfolgte im UHV durch wiederholte Zyklen von Argon-Ionen Beschuß (Sputtern, 600 - 1000 eV)

und Heizen (Si: 1000 - 1100°C; Ge: 600 - 650°C). Die Kristalle konnten indirekt durch einen in einem Keramikblock eingelassenen Glühfaden geheizt werden. Die wesentlichen Verunreinigungen der Oberflächen bestanden aus Kohlenstoff und Sauerstoff. In den Auger-Elektronen Spektren konnten nach der Reinigung keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden. (Nachweisgrenzen: 2 - 5% einer Monolage). Die GaAs(110)-Flächen entstanden durch in situ Spalten eines GaAs-Kristallblocks /29/. Für die Photoemissionsmessungen wurden nur solche Spaltflächen verwendet, die spiegelnde glatte Oberflächen zeigten.

Die Kristalle waren alle nur schwach dotiert (GaAs(110):  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ; Si(111):  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ; Ge(111), Ge(100):  $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , alle n-dotiert). Bei diesen geringen Dotierungen ist die Ausdehnung des Raumladungsgebietes unterhalb der Oberfläche /32/ wesentlich größer, als die Austrittstiefe der Photoelektronen ( $\lambda \sim 5 - 20 \text{ \AA}$ ). Damit kann eine Änderung des Abstandes der Fermienergie ( $E_F$ ) von der Valenzbandoberkante ( $E_{VB}$ ) des Halbleiters innerhalb der Austrittstiefe ( $\lambda$ ) vernachlässigt werden. Eine Verbreiterung der Volumen-Rumpfniveau-Linie im Photoelektronenspektrum auf Grund der Variation von  $E_F - E_{VB}$  innerhalb der Austrittstiefe /33/ wird so ausgeschlossen.

#### 2.3.4 Chlor- und Brom-Adsorption

Bei der Benutzung von  $\text{Cl}_2$  aus Gasflaschen für die Adsorptionsexperimente müssen erhebliche Mengen Chlor in die Präparationskammer eingelassen werden. Dies würde auf Dauer zu Korrosion im Rezipienten sowie einer chemischen Zersetzung des Vorpumpenöls führen und birgt Gefahren bei Undichtigkeiten der Abgasleitungen aufgrund der Giftigkeit des Gases. Aus diesen Gründen



**Abb.2.10 :** Schematische Zeichnung der elektrochemischen Zelle zur Erzeugung von Chlor bzw. Brom im Ultrahochvakuum.

gemessene Breite der Photoemissionslinien. Citrin et al. konnten zum ersten Mal Bindungsenergieverschiebungen an Au4f Niveaus nachweisen, indem sie die Oberflächenempfindlichkeit bei Verwendung von Al K $\alpha$  Strahlung durch streifenden Lichteinfall erhöhten /44/.

Eine weitaus bessere Methode zur Steigerung der Oberflächenempfindlichkeit bietet sich bei Verwendung von Synchrotronstrahlung an. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen wird für kinetische Energien zwischen 20 und 100 eV minimal, und beträgt nur einige Angström. Abb.3.1 zeigt gemessene Werte für Silizium /45/.

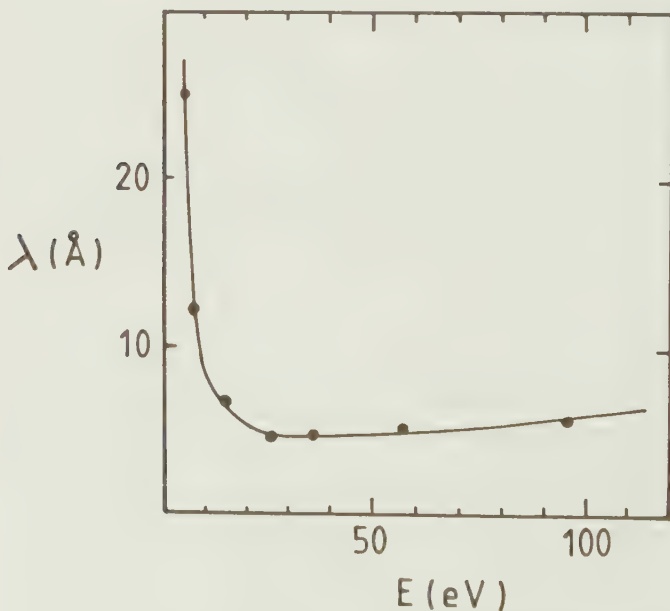


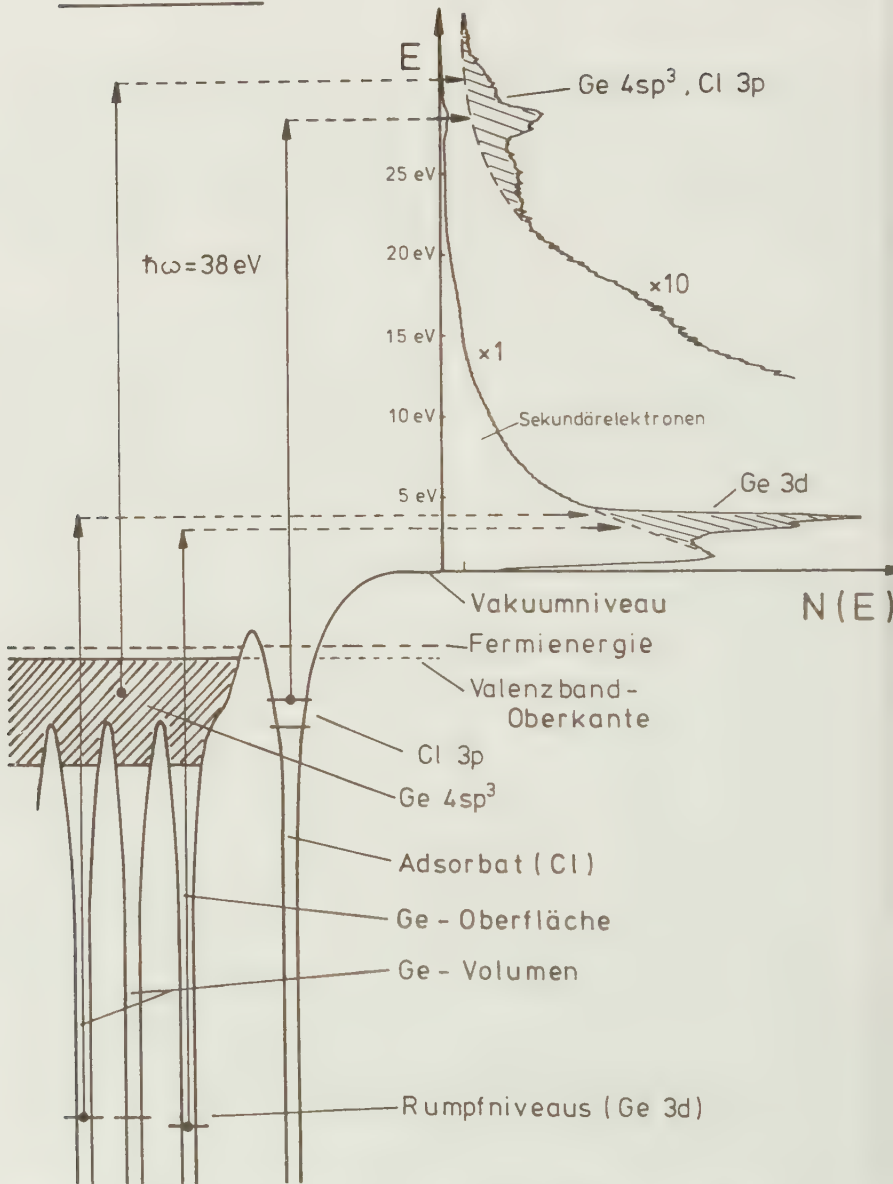
Abb.3.1 : Mittlere freie Weglänge der Elektronen bzw. Austrittstiefe der Photoelektronen ( $\lambda$ ) als Funktion der kinetischen Energie in Silizium /45/.

Die Austrittstiefe steigt zu niedrigeren Energien hin stark an, zu höheren jedoch nur schwach. Durch Abstimmung der anregenden Photonenenergie läßt sich die Oberflächenempfindlichkeit bei einer Photoemissionsmessung so optimieren und gezielt variieren. Dafür ist die Verwendung des kontinuierlichen Spektrums der Synchrotronstrahlung /17/ gut geeignet.

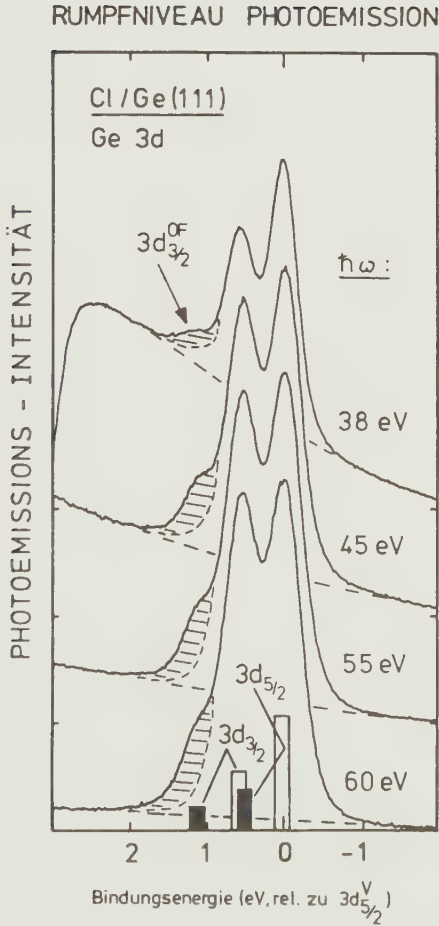
Abb.3.2. zeigt ein Energieniveauschema des Photoemissionsprozesses am Beispiel der Chlor-Adsorption auf einer Ge(111)-Oberfläche. In der Energieverteilungskurve sind bei Anregung mit  $\hbar\omega = 38$  eV neben Elektronen aus den Valenzniveaus des Substrats ( $\text{Ge}4s^3$ ) und des Adsorbats ( $\text{Cl}3p$ ) auch Photoelektronen aus den  $\text{Ge}3d$  Rumpfniveaus des Substrats zu sehen, deren Bindungsenergie etwa 29 - 30 eV beträgt /46/. In Abb.3.3 ist dieser Bereich vergrößert für verschiedene Photonenenergien dargestellt. Die Spektren setzen sich aus Beiträgen der Emission aus  $3d_{5/2}$ - und  $3d_{3/2}$ - Niveaus sowohl des Volumens als auch der Oberfläche, als auch einem Sekundärelektronen-Untergrund zusammen (Eine genauere Interpretation erfolgt in Kapitel 3.3). Auf der Energieachse sind die relativen Lagen der einzelnen Komponenten und die relativen Intensitäten für  $\hbar\omega = 55$  eV durch Balken gekennzeichnet. Die Energien sind in dieser Darstellung auf die Bindungsenergie des  $3d_{5/2}$  Volumen-Niveaus bezogen. Mit abnehmender Photonenenergie sieht man eine Abnahme der Intensität im Bereich  $E_B = 0.5 - 1.5$  eV. Das kann mit der Zunahme der Austrittstiefe der Photoelektronen und damit verbundener Abnahme der Oberflächenempfindlichkeit erklärt werden. Die Variation der Photonenenergie von der Schwellenenergie der Photoemission bis zu Energien mit minimaler Austrittstiefe (vgl.Abb.3.1) bietet so die Möglichkeit der Identifikation von Oberflächen- und Volumenemission.

Die oberflächenempfindliche Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung ist in den letzten Jahren

# Cl / Ge(111)



**Abb.3.2 :** Energieschema des Photoemissionsprozesses mit schematisch dargestellten Potentialen, Valenz- und Rumpfniveaus des Substrats und des Adsorbats sowie einem Photoemissionsspektrum für Cl/Ge(111).



**Abb.3.3 :** Variation der Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission aus Ge3d ( $E_B \approx 29 - 30$  eV) in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die Balken auf der Energieachse markieren die Lage und die relative Intensität der Emission aus den Volumen- und Oberflächen-Rumpfniveaus (jeweils Ge3d<sub>3/2</sub> und Ge3d<sub>5/2</sub>) für  $\hbar\omega = 55$  eV. (Volumen: helle Balken; Oberfläche: dunkle Balken). Mit geringerer Photonenenergie reduziert sich die Oberflächenempfindlichkeit (sichtbar an der abnehmenden Intensität für Ge3d<sub>3/2</sub>(OF) (schraffiert)).

bei der Untersuchung einer Reihe von reinen und adsorbatbedeckten Metall- und Halbleiteroberflächen angewandt worden /47-51/. Daneben gibt es insbesondere für Metalle einige theoretische oder semiempirische Modelle zur Beschreibung der Bindungsenergie-Änderungen /47,48,52-54/. Die mit der Photoemission gemessene Gesamtverschiebung läßt sich als Differenz zweier Beiträge schreiben /47,52,53/:

$$\Delta E_B = (E^{OF}(n_R-1) - E^{OF}(n_R)) - (E^V(n_R-1) - E^V(n_R)) \quad (3.1)$$

Dabei sind  $E^{OF,V}(n_R)$  die Gesamtenergien des Systems als Funktion der Zahl der Elektronen ( $n_R$ ) in einem bestimmten Rumpfniveau entweder eines Oberflächenatoms (OF) oder eines Volumenatoms (V). Formal läßt sich  $\Delta E_B$  in zwei Anteile aufspalten: eine Energieverschiebung im Anfangszustand ( $\Delta E_B^a$ ) und im Endzustand ( $\Delta E_B^e$ ) des Photoemissionsprozesses /47/:

$$\Delta E_B = \Delta E_B^a + \Delta E_B^e \quad (3.2)$$

Die Ursache für  $\Delta E_B^a$  ist ein geändertes elektrostatisches Potential am Ort des Rumpfniveaus hervorgerufen durch eine veränderte Konfiguration, chemische Bindung sowie Koordination von Atomen an Oberflächen.  $\Delta E_B^e$  wird durch eine unterschiedliche Relaxation, d.h. Abschirmung des Photoelektronen-Loches verursacht. Im allgemeinen kann ohne genaue Berechnung unter Einschluß beider Effekte /53/ nicht vorhergesagt werden, welcher Anteil dominant ist. Es gibt jedoch für Halbleiter und Metalle charakteristische Unterschiede. In Metallen ist die Abschirmung von Ladungen wesentlich besser als bei Halbleitern. Im ersten Fall können die Debye-Abschirmmlängen sehr kurz werden (in der Größe des Bindungsabstandes im Festkörper oder kleiner /53/), während sie im zweiten Fall bei mittleren Dotierungen wesentlich größer als eine Bindungslänge sind /3/. Als Folge gilt für den Halbleiter nicht mehr die Ladungsneutralität in den einzelnen Netzebenen parallel zur Oberfläche und der Valenzladungsübertrag

an benachbarte Atome spielt bei Bindungsenergieverschiebungen eine größere Rolle /50,51/. Die Änderung des elektrostatischen Potentials kann aufgeteilt werden in einen kurzreichweitigen, intra-atomaren und einen langreichweitigen Term /40,55/. Der intra-atomare Beitrag beschreibt eine Veränderung der Valenzladung z.B. durch Ladungsübertrag an Nachbaratome ( $\Delta E_B^{\Delta q}$ ). Der langreichweitige Beitrag enthält die Anteile der anderen Atomrümpfe und deren Elektronen zum elektrostatischen Potential, und wird durch die unterschiedlichen Madelung-Energien an der Oberfläche /56/ und im Volumen beschrieben ( $\Delta E_B^{\text{Mad}}$ ).

$$\Delta E_B^a = \Delta E_B^{\Delta q} + \Delta E_B^{\text{Mad}} \quad (3.3)$$

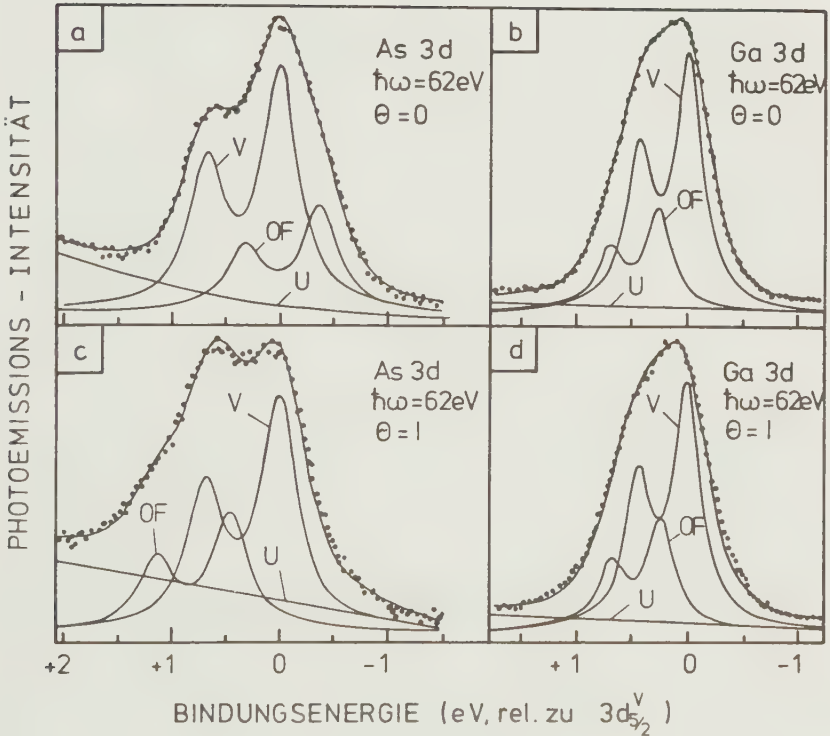
Die gemessenen Bindungsenergieverschiebungen geben indirekt Informationen über die Struktur der reinen und adsorbat-bedeckten Oberflächen. Anhand der Chlor-Adsorption auf Halbleitern werden in den folgenden drei Kapiteln verschiedene Aspekte der Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie genutzt, um diese Strukturen zu charakterisieren. Für Chlor auf GaAs(110) können Aussagen über den Ursprung der Verschiebungen abgeleitet werden /10/. Daran anschließend werden verschiedene Modelle der Adsorption diskutiert.

Aus den Intensitäten der Photoemission kann die Anzahl der speziellen Atome auf der Oberfläche bestimmt werden, falls die Austrittstiefe ( $\lambda$ ) bekannt ist. Umgekehrt ist es möglich, bei einer bekannten geometrischen Struktur und bekannter Zahl von Oberflächenatomen aus den Intensitäten  $\lambda$  zu berechnen. Beispiele dafür werden in Kapitel 3.3 vorgestellt. Die Bestimmung der Zahl spezieller Oberflächenatome ermöglicht die Diskussion von verschiedenen Modellen der reinen und Chlor- bzw. Brom-bedeckten Ge(111) und Ge(100) Flächen /13/.

Nicht äquivalente lokale Konfigurationen ergeben in der Regel auch unterschiedliche Bindungsenergien. Es ist so möglich, selbst bei ungeordneten heterogenen Systemen verschiedene Adsorptionsgeometrien zu unterscheiden und deren Population zu bestimmen. Die Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie ist im Gegensatz zu LEED und winkelaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie (vgl. Kapitel vier) nicht auf eine langreichweitige Ordnung angewiesen/57/. Dieser Vorteil wird bei der Chlor-Adsorption auf Si(111) ausgenutzt /12/ (s. Kapitel 3.4).

### 3.2 Chlor-Adsorption auf GaAs(110)

Die schwachgebundenen 3d-Rumpfniveaus in GaAs haben Bindungsenergien ( $E_B$ ) von  $E_B$  ( Ga3d<sub>5/2</sub> ) = 18.60 eV und  $E_B$  ( As3d<sub>5/2</sub> ) = 40.37 eV relativ zum Valenzbandmaximum /61/ und sind mit monochromatisierter Strahlung des TGM3 gut anzuregen. Die Bindungsenergieverschiebungen ( $\Delta E_B$ ) an der reinen GaAs(110) Spaltfläche bilden den Ausgangspunkt der Untersuchung. In Abb.3.4a,b sind die Photoemissionsspektren für  $\hbar\omega = 62$  eV Photonenenergie dargestellt. Sowohl die Emission aus As3d- als auch aus Ga3d-Niveaus liegt dabei im Bereich der maximalen Oberflächenempfindlichkeit (vgl. Abb.3.1). Um genaue Werte für  $\Delta E_B$  zu erhalten, werden die Spektren durch Modellkurven angepaßt. Das den Anpassungen in Abb.3.4 zugrundeliegende Modell geht von jeweils einer Oberflächenlinie mit einer energetischen Verschiebung sowohl für Ga3d als auch für As3d aus. Jede Linie besteht aus einem Duplett (3d<sub>3/2</sub>, 3d<sub>5/2</sub>) mit einer Spin-Bahn Aufspaltung  $\Delta^{LS}$  und einem Intensitätsverhältnis  $B = I(3d_{3/2}) / I(3d_{5/2})$ . Die Werte für B liegen nahe dem Wert von 2/3 für die Besetzung im Grundzustand. Abweichungen davon sind möglich durch verschiedene Anregungswahrscheinlichkeiten in den Endzustand. Die natürliche Linienform



**Abb. 3.4 :** Rumpfniveau-Photoemissionsspektren der reinen ( $\theta = 0$ ) und Chlorbedeckten ( $\theta = 1$ ) GaAs(110)-Oberfläche. Neben den experimentellen Kurven (Punkte) sind die Resultate der Anpassung (Linien), die Volumen-Anteile (V), Oberflächen-Anteile (OF) sowie der Sekundärelektronen-Untergrund (U) dargestellt. Die Energieskala ist auf die Lage der Volumen -  $3d_{5/2}^V$  Linie bezogen.

wird als Lorentzkurve mit einer Breite  $2\gamma$  ( FWHM ) angenommen /58/. Asymmetrische Linienformen aufgrund von Vielelektroneneffekten -wie bei Metallen zu beobachten (Doniach-Sunjić-Linienformen /59/- können wegen der geringen Zustandsdichte an der Fermienergie bei Halbleitern vernachlässigt werden /60/. Zusätzlich werden die Kurven noch mit einer Gaußkurve von  $\Delta E = 300$  meV Breite ( FWHM ) gefaltet. Dieser Wert entspricht der experimentellen Auflösung (Monochromator und Analysator) bei der verwendeten Photonenenergie. Effekte von Phononen-Wechselwirkung /58/ oder Inhomogenitäten an der Oberfläche, die ebenfalls zu Linienverbreiterungen führen können, tragen nicht meßbar zur Linienform bei. Sowohl für die Volumenlinie als auch die Oberflächenlinie wurden die gleichen Werte für  $\Delta^{LS}$ , B und  $2\gamma$  angenommen. Beide Linien sind also in ihrer Form gleich und unterscheiden sich nur durch ihre relative Lage (  $\Delta E_B$  ) zueinander und ihre relative Intensität  $I^{OF} / I^V$ . Die Spin-Bahn Aufspaltung wird aus einem Spektrum mit kleinerer Photonenenergie und geringerer Oberflächenempfindlichkeit aus der Form der Volumenlinie bestimmt (vgl. Abb. 3.3). Der Sekundärelektronen-Untergrund, der insbesondere beim As3d-Niveau zu höheren Bindungsenergien (niedrigeren kinetischen Energien) stark ansteigt, wurde mit einem Polynom 2. Grades beschrieben. Das Intensitätsverhältnis  $R = I^{OF} / I^{tot}$  (  $I^{tot} = I^{OF} + I^V$  ) ist empfindlich auf eine Änderung der Form des Untergrundes, während die im folgenden diskutierten Werte für  $\Delta E_B$  relativ unempfindlich auf solche Änderungen reagieren. In Kapitel 3.3 werden auch die Intensitäten R interpretiert. Dabei wird eine genauere Beschreibung des Sekundärelektronen-Untergrundes und die Anpassung an die Meßkurven vorgestellt. Eine Zusammenfassung der Anpassungs-Parameter zeigt Tabelle 3.1. Die Güte der Übereinstimmung wird dabei durch visuellen Vergleich zwischen experimenteller und angepaßter Kurve beurteilt. Die Bindungsenergieverschiebungen an der reinen GaAs(110) Spaltfläche wurden schon früher von Eastman et al. /61/ untersucht. Die gewonnenen Werte für  $\Delta^{LS}$ ,  $2\gamma$  und  $\Delta E_B$  stimmen sehr gut mit den Messungen überein.

|                    | reine<br>OBERFLÄCHE |        | CHLOR-<br>bedeckt |        |
|--------------------|---------------------|--------|-------------------|--------|
|                    | As 3d               | Ga 3d  | As 3d             | Ga 3d  |
| $\Delta E_B$ (eV)  | - 0.37              | + 0.26 | + 0.45            | + 0.24 |
| $\Delta^{LS}$ (eV) | 0.69                | 0.44   | 0.69              | 0.44   |
| $2\gamma$ (eV)     | 0.40                | 0.29   | 0.40              | 0.29   |
| $\Delta E$ (eV)    | ————                | 0.3    | ————              |        |
| $\hbar\omega$ (eV) | ————                | 62     | ————              |        |
| B                  | ————                | 0.6    | ————              |        |
| R                  | 0.30                | 0.29   | 0.33              | 0.31   |

Tab.3.1 : Zusammenfassung der Parameter der Anpassungen aus Abb.3.4:

$\Delta E_B$  = Oberflächen-Rumpfniveaushiftung

$\Delta^{LS}$  = Spin-Bahn Aufspaltung ( $3d_{5/2} - 3d_{3/2}$ )

$2\gamma$  = Lorentz-Verbreiterung ( FWHM )

$\Delta E$  = experimentelle Auflösung ( FWHM )

B =  $3d_{3/2} / 3d_{5/2}$  - Intensitätsverhältnis

R = Intensitätsverhältnis von Oberflächenemission ( $I_{OF}$ ) zu gesamter 3d-Emission ( $I_{tot} = I_V + I_{OF}$ )

Die Bindungsenergien erhöhen sich an der Oberfläche für das Ga3d-Niveau um  $\Delta E_B = + 0.26$  eV und erniedrigen sich für das As3d-Niveau um  $\Delta E_B = - 0.37$  eV. Eastman et al. erklären die beobachteten  $\Delta E_B$  mit einem Ladungsübertrag von Gallium- zu Arsen-Atomen aufgrund der Rekonstruktion der Oberfläche. Aus LEED-Analysen /62,63/ und Ionen-Streuexperimenten /64/ ist die Struktur

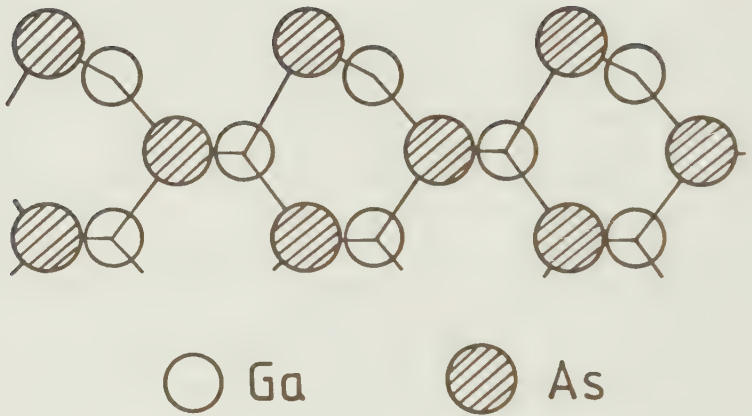


Abb.3.5 : Seitenansicht der rekonstruierten GaAs(110)-Oberfläche (nur die Relaxation der ersten Atomlage ist eingezeichnet).

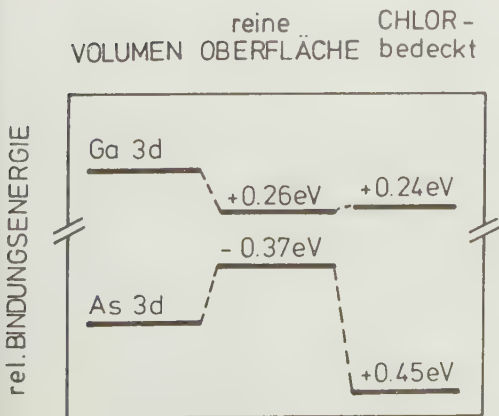
der reinen GaAs(110) Fläche bekannt. Abb.3.5 zeigt eine Seitenansicht. Die As-Oberflächenatome relaxieren aus dem Kristall heraus, während die Ga-Atome in den Kristall hinein relaxieren. Eine damit verbundene geringe Verschiebung der Atome in den unteren Lagen /63/ ist in Abb.3.5 der Einfachheit halber nicht dargestellt. Das LEED-Bild der rekonstruierten Oberfläche hat eine (1x1) Symmetrie. Ein mit der Relaxation verbundener Ladungsübertrag von Ga- zu As-Atomen kann die unterschiedlichen Vorzeichen für  $\Delta E_B$  erklären /61/. Eine Erhöhung der Valenzladung in einem Atom führt allgemein zu einer Verringerung der Bindungsenergie des Rumpfniveaus. Davenport et al. /55/ interpretieren

die gemessenen  $\Delta E_B$ -Werte im Gegensatz dazu durch eine Kombination von Madelung-Energie-Effekt und Abschirmungseffekt (vgl. Gleichung (3.2), (3.3)). Eine endgültige Interpretation, insbesondere Rechnungen, die alle drei genannten Effekte berücksichtigen, liegen bisher noch nicht vor.

Bei den durch die Chlor-Adsorption hervorgerufenen Änderungen von  $E_B$  können jedoch Aussagen über die Ursachen gemacht werden. Abb. 3.4c und 3.4d zeigen die Rumpfniveau-Photoemissionsspektren nach der Sättigungsadsorption mit Chlor. Nach der Belegung zeigte das LEED-Bild wiederum eine (1x1) Symmetrie. Für die Anpassung wurde in gleicher Weise wie auf der reinen Fläche ein einfaches Modell mit nur einem verschobenen Oberflächen-Rumpfniveau angenommen. Die Werte für  $B$ ,  $\Delta^{LS}$ ,  $2\gamma$  und  $\Delta E$  wurden beibehalten. Die Abbildungen zeigen, daß sich mit diesen Annahmen die Meßkurven gut anpassen lassen und das zugrundegelegte Modell die Verhältnisse an der Oberfläche ausreichend beschreibt. Während sich  $\Delta E_B$  für das Ga3d Niveau nur geringfügig verkleinert, verschiebt sich das As3d Oberflächen-Niveau um insgesamt 820 meV zu höheren Bindungsenergien, wobei  $\Delta E_B$  das Vorzeichen wechselt. Abb. 3.6 gibt eine Zusammenfassung der relativen Lagen der Niveaus vor und nach der Adsorption.

Abb. 3.6 :

Zusammenfassung der relativen energetischen Lagen der Oberflächen-Rumpfniveaus für die reine und Chlor-bedeckte GaAs(110)-Oberfläche.



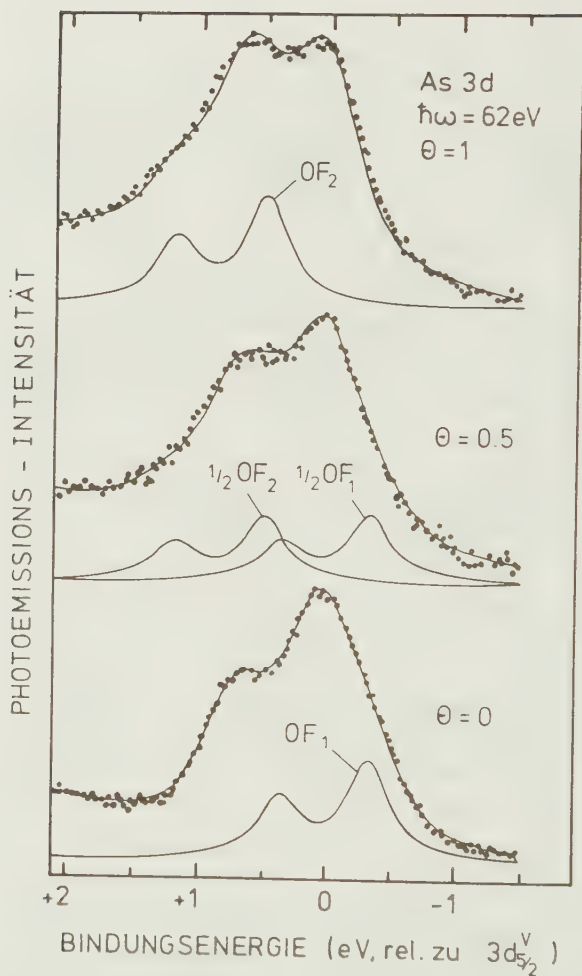


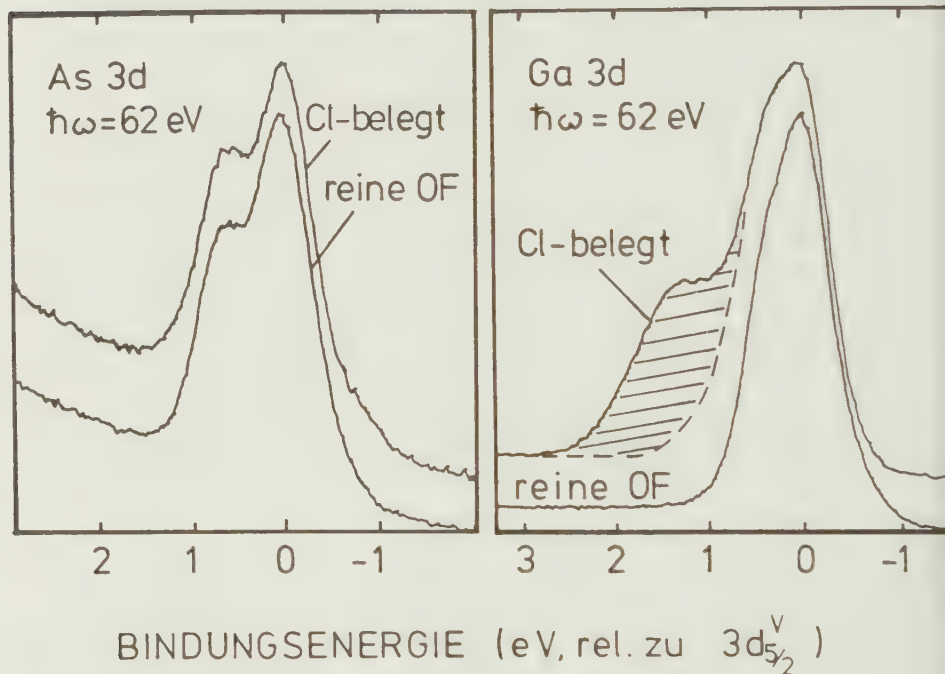
Abb.3.7 : As3d Rumpfniveau-Photoemissionsspektren für verschiedene Bedeckungen (O) mit Chlor. Die experimentellen Kurven (Punkte) sind zusammen mit den Ergebnissen der Anpassung (durchgezogene Linien) und den Oberflächen-Anteilen dargestellt (  $\text{OF}_1$  = reine Oberfläche,  $\text{OF}_2$  = Chlor-bedeckte Oberfläche ).

In Abb.3.7. ist die Bedeckungsgrad-abhängige Veränderung des  $\text{As}3d$  Spektrums dargestellt. Für die halbe Sättigungsbedeckung ( $\Theta = 0.5$ ) kann die Form der Meßkurve gut mit halber Intensität jeweils des unverschobenen Oberflächenanteils der reinen ( $\text{OF}_1$ ) und Chlor-gesättigten ( $\text{OF}_2$ ) Fläche wiedergegeben werden. Beide Zustände sind koexistent ohne gegenseitige Beeinflussung und können linear überlagert werden. Ausgehend von einer statistischen Verteilung der Adsorbat-Atome bei Raumtemperatur ohne das Auftreten von Inselbildung /36,65/ kann daraus geschlossen werden, daß kurzreichweitige Effekte dominierend die Ursache für die beobachteten Änderungen der Oberflächenbindungsenergien sind. Langreichweitige Effekte, wie die Madelung-Energie oder die Abschirmung des Photoelektronen-Loches, können nicht dafür verantwortlich sein, da sie bei  $\Theta = 0.5$  zu einer Beeinflussung der Lagen für die Zustände  $\text{OF}_1$  und  $\text{OF}_2$  im Vergleich zu  $\Theta = 0$  bzw.  $\Theta = 1$  führen müßten.

Eine Bindung von Chlor-Atomen an Arsen auf der Oberfläche erklärt den beobachteten Effekt. Chlor entzieht wegen der stärkeren Elektronegativität /66/ den Arsen-Atomen Ladung. Das führt zu einer Erhöhung der  $\text{As}3d$  Bindungsenergie um 820 meV. Die Tatsache, daß die  $\text{Ga}3d$  Niveaus fast nicht durch die Chlor-Chemisorption beeinflusst werden, stützt das Modell der Bindung ausschließlich an Arsen-Atome.

Um den Effekt einer Cl-Ga-Bindung auf das  $\text{Ga}3d$  Niveau zu untersuchen, wurden Messungen auch an einer  $\text{GaAs}(111)$  Fläche durchgeführt, bei der die erste Atomlage der idealen unrekonstruierten Oberfläche nur aus Ga-Atomen besteht (Ga-terminiert) /67,68/. Abb.3.8 zeigt die Ergebnisse. Während beim  $\text{As}3d$  Niveau vor und nach der Adsorption keine starken Änderungen zu beobachten sind, zeigen sich bei  $\text{Ga}3d$  deutliche Unterschiede. Ein um etwa 1200 meV zu höheren Energien verschobener Zustand (schraffiert in Abb.3.8)

# GaAs(111) — RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION



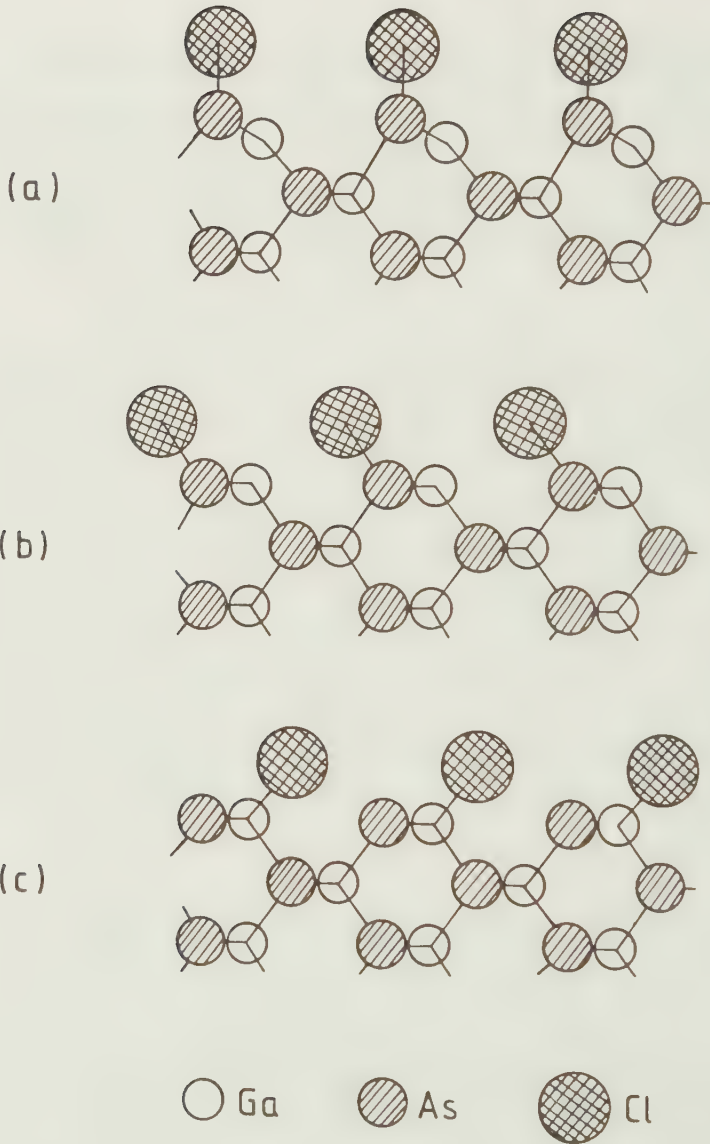
**Abb.3.8 :** Rumpfniveau-Photoelektronenspektren einer Ga-terminierten GaAs(111)Fläche vor und nach Chlor-Belegung. Die Oberflächen-Emission an Ga3d ist schraffiert gekennzeichnet.

ist zu sehen, der durch die Bindung von Chlor an Oberflächen-Gallium-Atome erklärt werden kann. Auf eine weitere Auswertung, insbesondere auf Anpassung der Spektren in Abb.3.8 mit Modellkurven wurde verzichtet, da die reine Oberfläche nicht die erwartete (2x2) Überstruktur /67,68/ zeigte, sondern nur ein (1x1) LEED-Bild. Durch Sputtern und Heizen allein konnte diese

Überstruktur nicht erhalten werden und die Möglichkeit der Präparation mit Molekularstrahl-Epitaxie /67,68/ stand nicht zur Verfügung. Eine weitere Interpretation der Spektren erscheint deshalb nicht sinnvoll. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß bei einer Cl-Ga-Bindung starke Rumpfniveau-Verschiebung auftritt und stützen das Modell der Bindung von Cl an As-Atome auf GaAs(110).

Zur Berechnung des Ladungsübertrages ( $\Delta q$ ) in der Cl-As Bindung aus der Rumpfniveaushiftung ( $\Delta E_B$ ) muß der Umrechnungsfaktor  $K = \Delta E_B / \Delta q$  bekannt sein. Im folgenden wird K mit einem einfachen elektrostatischen Modell /69/ abgeschätzt. In diesem Modell wird der Einfluß des Ladungsübertrages im Valenzband auf die Bindungsenergie des Rumpfniveaus dem Effekt der Ladungsveränderung im Rumpfniveau auf die Valenzbandenergie gleichgesetzt. Die Änderung der Rumpfniveauladung wird durch eine entgegengesetzte Änderung der Protonenzahl im Kern beschrieben. Der Einfluß der Kernladungszahl auf die Valenzelektronen ist durch eine Änderung der Energie der  $sp^3$ -Hybridorbitale in der Reihe Ge, As, Se gegeben (im Mittel 1.93 eV /70,71/). Damit erhält man für  $K^{As} = (\Delta E_B / \Delta q)^{As} = 1.93 \text{ eV/Elektronen}$ . Die gesamte Verschiebung des As3d Niveaus von 820 meV auf GaAs(110) entspricht einem Ladungsübertrag  $\Delta q = 0.42 \text{ Elektronen/Atom}$ .

Abb.3.9 zeigt drei mögliche Strukturmodelle für Cl/GaAs(110). Das Modell (c) (Bindung an Ga) kann durch die vorangegangene Interpretation ausgeschlossen werden. Es bleibt zu klären, ob durch die Adsorption die Relaxation der reinen Oberfläche verändert wird. Für die Modelle (a) und (b) wurde mit LCAO-/18,38/ und Cluster-Rechnungen /72/ der Ladungsübertrag ermittelt. Für die Adsorption auf der relaxierten Oberfläche (a) ergibt sich  $\Delta q = 0.24 \text{ Elektronen/Atom /18,38/}$  und  $\Delta q = 0.28 \text{ Elektronen/Atom /72/}$ , für die unrelaxierte, ideale Oberfläche  $\Delta q = 0.22 \text{ Elek-}$



**Abb.3.9 :** Drei mögliche Modelle zur Chemisorption von Chlor auf GaAs(110).  
(Seitenansicht):

- (a) Bindung an As auf der relaxierten Oberfläche
- (b) Bindung an As auf der idealen Oberfläche
- (c) Bindung an Ga

tronen/Atom /18,38/. Wegen der Einfachheit des verwendeten Modells zur Umrechnung von  $\Delta E_B$  in  $\Delta q$  ist der aus der Messung ermittelte Wert  $\Delta q = 0.42$  Elektronen/Atom nur als Abschätzung zu betrachten. Da die theoretischen Werte  $\Delta q$ -Werte für die relaxierte und unrelaxierte Oberfläche nur geringfügig voneinander abweichen, kann hiermit keine Entscheidung zwischen den beiden Modellen getroffen werden.

Das System Cl/GaAs(110) ist vorher nur mit winkelintegrierender bzw. winkelauflösender Valenzband-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht worden /18,38/. Der Vergleich dieser Messungen mit theoretisch ermittelten Zustandsdichten und Banddispersionen /18,38,72/ spricht ebenfalls für eine Bindung des Chlor an Arsen-Atome mit Bevorzugung des Modells (a) gegenüber (b) in Abb.3.9. Der Vorteil der hier durchgeführten Rumpfniveau-Messungen liegt darin, daß ohne theoretische Berechnungen die Chlor-Bindung an Arsen festgestellt werden kann.

Mit dem Ga3d Niveau können auch Aussagen über die Relaxation gemacht werden. Selbstkonsistente ab-initio Cluster-Rechnungen /73/ sagen eine Erhöhung der Ga3d Energie um 190 meV an der reinen Oberfläche durch Aufhebung der Relaxation voraus. Für die Chlor-bedeckte Fläche nehmen wir an, daß die Richtung und Größenordnung dieses Effektes erhalten bleiben. Ein möglicher Ladungsübertrag von Cl auf Ga hätte eine Verschiebung ebenfalls zu höheren Energien zur Folge und kann den Relaxationseffekt nicht kompensieren. Beobachtet wird hingegen eine geringfügige Erniedrigung der Energie des Ga3d Niveaus. Das deutet darauf hin, daß die Relaxation der Oberfläche durch die Chlor-Adsorption nicht aufgehoben wird.

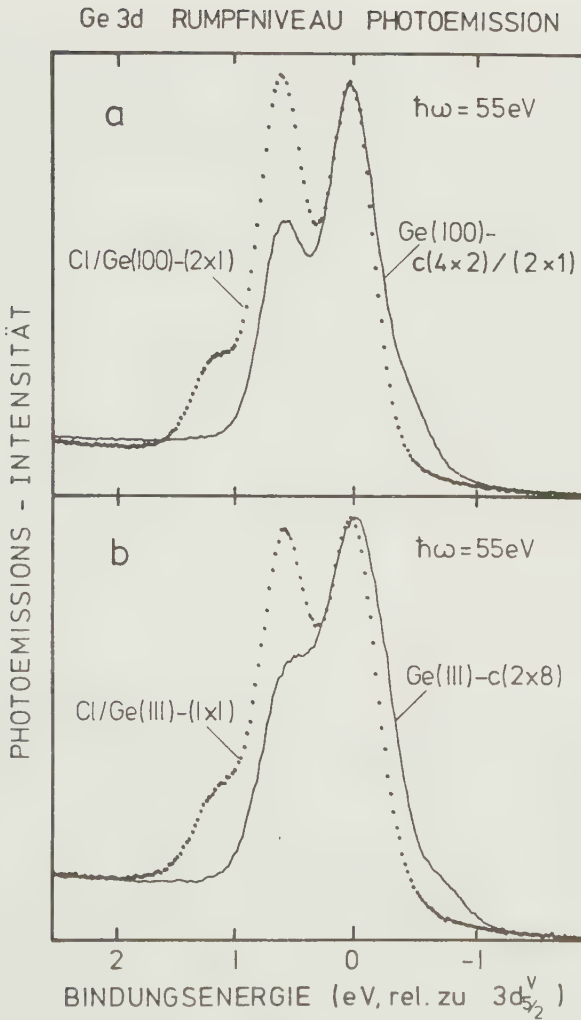
Zusammenfassend kann die Chemisorption von Chlor auf GaAs(110) durch ein Strukturmodell, wie in Abb.3.9a dargestellt, beschrieben werden. Chlor bindet nur an Arsen-Atome unter Beibehaltung der Relaxation der Oberfläche. Mit der Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie wird ein einziger Bindungszustand nachgewiesen. Es handelt sich also um eine homogene Adsorption im Gegensatz zur heterogenen Oxidation von GaAs(110) /4,74,75/, bei der verschiedene lokale geometrische Konfigurationen mit Bindung sowohl an Gallium als auch an Arsen gleichzeitig existieren. An der Ga-terminierten GaAs(111) Fläche sind Cl-Ga Bindungen nachgewiesen worden. Obwohl auch die ideale GaAs(110) Fläche freie ungesättigte Valenzorbitale an Ga-Atomen wie an As-Atomen aufweist, wurde hier keine Cl-Ga Bindung festgestellt. Als eine mögliche Ursache dafür muß die Rekonstruktion der Oberfläche angesehen werden.

### 3.3 Chlor-Adsorption auf Ge(111) und Ge(100)

Für die Interpretation der Germanium-Rumpfniveauspektren werden nicht nur, wie im vorangegangenen Kapitel 3.2, die Bindungsenergieverschiebungen  $\Delta E_B$ , sondern auch die Zahl der speziellen Oberflächenatome (gemessen in Einheiten von Monolagen als Bedeckungsgrad  $\Theta$ ) aus den Intensitäten  $R$  bestimmt. Mit den gewonnenen Ergebnissen werden Strukturmodelle sowohl der reinen, als auch der Chlor-bedeckten Flächen diskutiert /13/.

#### 3.3.1 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung

Abb.3.10 zeigt eine Zusammenstellung der Ge3d Spektren im oberflächenempfindlichen Bereich (vgl.auch Abb.3.3). Die Photonen-



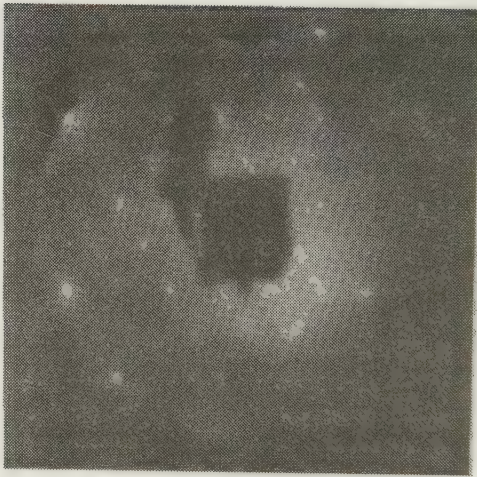
**Abb.3.10 :** Ge3d Rumpfniveau-Photoemissionsspektren für reines und Cl-gesättigtes Ge(100) und Ge(111).

energie von 55 eV wurde gewählt, um möglichst kleine Werte für die Austrittstiefe ( $\lambda$ ) als auch für die energetische Breite des Monochromators zu erhalten. Die Lage der  $\text{Ge}3d_{5/2}$  Niveaus der Volumenlinie ist als Bezugspunkt der Energieskala gewählt. Im Experiment ist die Fermienergie ( $E_F$ ) des Gesamtsystems (Probe und Analysator) die Referenzenergie, wohingegen die Bindungsenergien der Rumpfniveaus auf die Valenzband-Oberkante bezogen sind. Durch die Adsorption und die damit verbundene Änderung der Valenzband-Zustandsdichte kann die Lage von  $E_F$  innerhalb der Bandlücke sich im oberflächennahen Bereich ändern. Das führt zu Änderungen der Bandverbiegungen (band bending shifts) und Verschiebung des gesamten Spektrums, der die einzelnen  $\Delta E_B$  überlagert sind /33/. Um beide Effekte trennen zu können, muß die Änderung der Bandverbiegung separat bestimmt werden. Bei Anregung mit Photonenenergien im Bereich der Schwellenergie der Photoemission (vgl. Abb. 3.3, z.B.  $\hbar\omega = 40$  eV) ist hauptsächlich Emission aus Volumenzuständen zu sehen. Die Oberflächenemission und deren Änderung durch die Adsorption ( $\Delta E_B$ ) trägt wenig zur Linienform bei. Verschiebungen der beiden Intensitätsmaxima werden durch die Änderungen der Bandverbiegungen hervorgerufen, die auf diese Weise gut bestimmt werden können. Die Messungen ergaben Änderungen des Abstandes  $E_F - E_{VB}$  ( $E_{VB} =$  Valenzbandmaximum) von 170 meV für Ge(111) und 140 meV für Ge(100). Die Spektren in Abb. 3.10 sind daraufhin gegeneinander verschoben. Die Intensitätsnormierung erfolgte willkürlich am Nullpunkt der Energieskala ( $\text{Ge}3d_{5/2}$ ). Die Spektren mit Chlor-Belegung sind für die Sättigungsbedeckung nach Raumtemperatur (RT)-Adsorption aufgenommen. Tempern der Probe zeigte keine Änderung bis zu Temperaturen von etwa 350°C. Für Ge(111) wurde zusätzlich die Adsorption auch bei einer Probertemperatur von 200°C durchgeführt. Die Form der Meßkurve war innerhalb der Meßgenauigkeit gleich der bei RT-Adsorption. Für beide Flächen zeigt sich ohne Cl-Bedeckung Oberflächenemission bei niedrigeren, und nach der Adsorption bei höheren Bindungsenergien. Damit verbunden ist in beiden Fällen eine Änderung des LEED-Bildes. Die

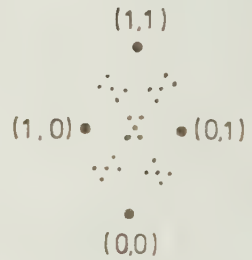
Ge(111) Fläche zeigt ohne Chlor die bekannte  $c(2 \times 8)$ -Rekonstruktion /76-78/. Mit Chlor-Belegung geht das LEED-Bild in eine einfache  $(1 \times 1)$  Struktur über (vgl. Abb. 3.11). Die reine Ge(100) Fläche zeigt eine  $(2 \times 1)$  Rekonstruktion /79/ mit schwachen, strichförmig unscharfen  $c(4 \times 2)$ -Reflexen /76/. Der Phasenübergang  $c(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 1)$  erfolgt unterhalb der Raumtemperatur /80/. Nach der Adsorption ist nur noch die  $(2 \times 1)$  Überstruktur zu sehen (vgl. Abb. 3.12).

Die Anpassung der Meßkurve wird durch eine ganze Reihe von Parametern bestimmt (vgl. Kapitel 3.2). Um möglichst genaue Werte für  $\Delta E_B$  und  $R = I^{OF} / I^{tot}$  zu erhalten, wurde versucht, die Parameter soweit als möglich unabhängig voneinander festzulegen. Die beiden ersten Schritte der Auswertung sind in Abb. 3.13 am Beispiel Cl/Ge(100) dargestellt. Mit der Annahme, daß die  $3d_{3/2}$ - und  $3d_{5/2}$ -Linien die gleiche Form haben, kann die gesamte Ge3d Linie in zwei Anteile ( $3d_{3/2}$ ,  $3d_{5/2}$ ) aufgespalten werden, die sich nur in ihrer relativen Intensität ( $B = I_{3d3/2} / I_{3d5/2}$ ) unterscheiden und um die Spin-Bahn Aufspaltung  $\Delta^{LS}$  gegeneinander verschoben sind. Mit Hilfe eines numerischen Programms /81/ wurde nach dem obigen Prinzip der  $3d_{3/2}$  Anteil aus der Meßkurve separiert (vgl. Abb. 3.13a). Als Eingabe-Parameter des Programms dienen  $\Delta^{LS}$  und B. Der Wert von  $\Delta^{LS}$  wird aus dem volumenempfindlichen Spektrum (vgl. Abb. 3.3) experimentell bestimmt. B kann vom Besetzungsverhältnis im Grundzustand ( $B = 2/3$ ) durch Endzustands- oder Übergangsmatrixelement-Effekte abweichen und für verschiedene Flächen und Endzustandsenergien unterschiedlich sein. Das Programm zerlegt die Meßkurve, beginnend mit niedrigen  $E_B$  zu höheren  $E_B$ . Wählt man einen falschen B-Parameter, wird der monoton ansteigende Streuelektronen-Untergrund bei höheren  $E_B$  in zwei oszillierende Anteile aufgespalten. Ein Beispiel für einen falschen B-Wert ist in Abb. 3.13 gezeigt. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, B unabhängig zu bestimmen.

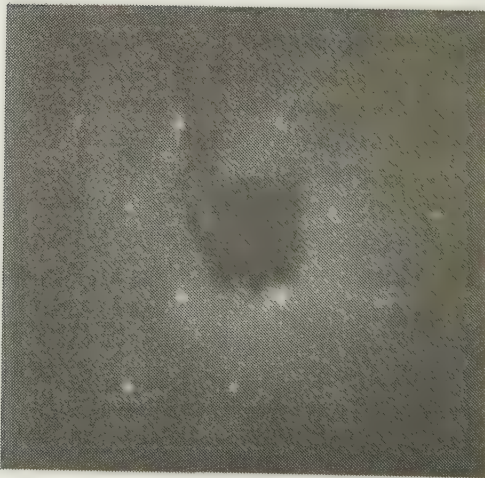
(a)



Ge(111) - c(2 × 8)



(b)



Cl / Ge(111) - (1 × 1)

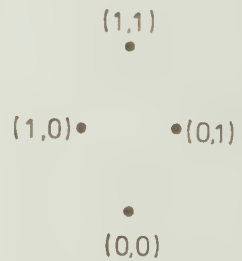
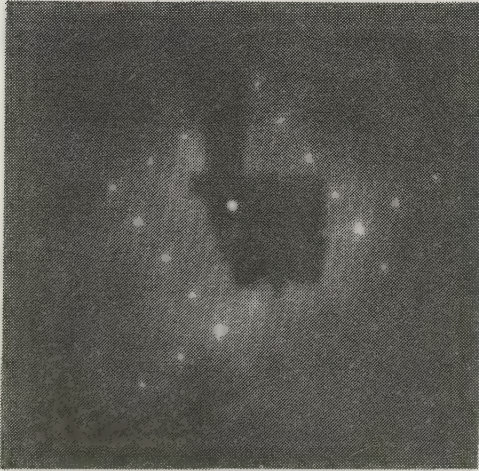
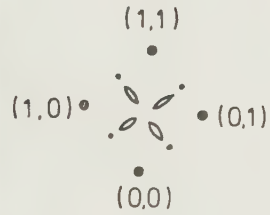


Abb.3.11 : LEED-Bilder der Ge(111)-Oberfläche vor und nach der Chlor-Adsorption (Primärenergie  $E_p = 112$  eV).

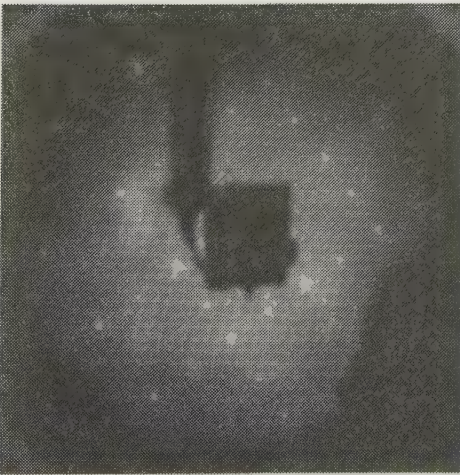
(a)



Ge (100) - (2×1) / c (4×2)



(b)



Cl / Ge (100) - (2×1)



Abb.3.12 : LEED-Bilder der Ge(100)-Oberfläche vor und nach der Chlor-Adsorption (Primärenergie  $E_p = 112$  eV).

Cl/Ge(100) RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION

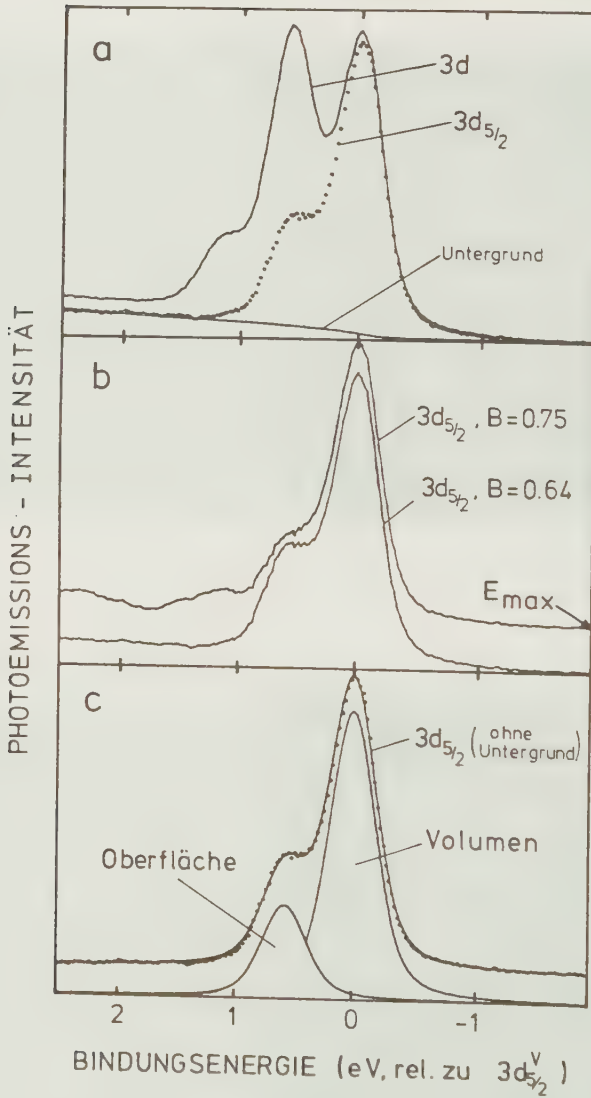


Abb.3.13 : Auswertung eines Rumpfniveau-Spektrums

- Spin-Bahn-Aufspaltung und Untergrundanpassung
- Effekt der Wahl eines falschen B-Wertes ( 0.75 )
- Anpassung des 3d<sub>5/2</sub>- Spektrums mit einer Volumen- und einer Oberflächen-Linie

Von der  $3d_{5/2}$  Kurve wird nun der Sekundärelektronen-Untergrund abgezogen. Dieser besteht sowohl aus gestreuten Elektronen aus dem Valenzband (angenähert als Polynom 2. Grades) als auch aus solchen der Rumpfniveau-Photoelektronen selbst. Letzterer ist im Bereich der direkt angeregten Photoelektronen in guter Näherung proportional zum Integral der Fläche der Energieverteilung  $N(E)$  als Funktion der unteren Grenze /82/, und kann durch Integration der Meßkurve ermittelt werden. Insgesamt hat der Streuelektronen-Untergrund die Form:

$$U(E) = a (E_{\max} - E) + b (E_{\max} - E)^2 + c \int_E^{E_{\max}} N(E) dE \quad (3.4)$$

Bei der verwendeten Photonenenergie ist die Änderung des Untergrundes mit der kinetischen Energie wesentlich geringer als bei den As3d Spektren in Kapitel 3.2. Die resultierende  $3d_{5/2}$  Linie nach Untergrundabzug ist in Abb. 3.13c dargestellt. Sie kann durch eine Volumenlinie und eine verschobene Oberflächenlinie beschrieben werden, wie die Anpassung in Abb.3.13c zeigt. Eine Vernachlässigung der Integralfunktion in  $U(E)$  hat einen stärkeren Einfluß auf die Intensität der Oberflächenlinie als auf die energetische Lage ( $\Delta E_p$ ) bei der Anpassung.

Abb.3.14 zeigt analog zu Abb. 3.10 eine Zusammenstellung der Ge3d Spektren nach der oben beschriebenen Separation der  $Ge3d_{3/2}$  Linie. Als Spin-Bahn-Aufspaltung ergibt sich  $\Delta^{LS} = 0.585 \pm 0.01$  eV und für das Intensitätsverhältnis  $B = 0.58 \pm 0.02$  ( $0.64 \pm 0.01$ ) für Ge(111) (Ge(100)) bei  $\hbar\omega = 55$  eV. Aus den vier Kurven lassen sich klarer als aus Abb.3.10 schon ohne weitere Anpassung durch Modelle einige Informationen herauslesen:

- (i) Auf beiden Flächen befinden sich die Oberflächenlinien für die reine Fläche bei niedrigeren und die Cl-bedeckte Fläche bei höheren Bindungsenergien

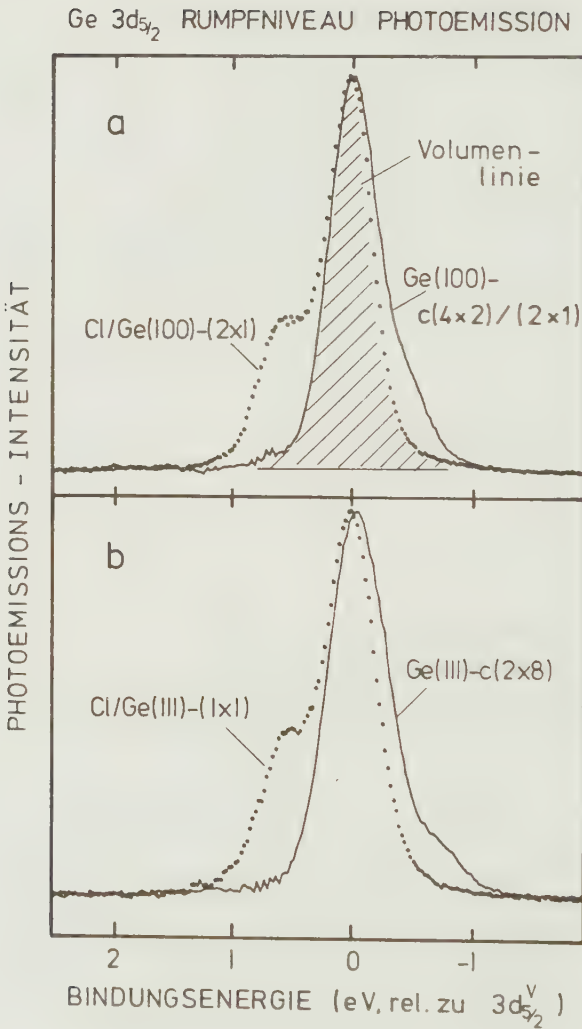


Abb. 3.14 :  $Ge3d_{5/2}$  Spektren für reines und Cl-gesättigtes Ge(100) und Ge(111)

relativ zur Volumenlinie

- (ii) Die Intensität des verschobenen Oberflächenanteils ist bei reinem Ge(100) deutlich niedriger, als bei Cl/Ge(100)
- (iii) An reinem Ge(111) sind mindestens zwei Oberflächenlinien mit verschiedener Energie und Intensität vorhanden
- (iv) Die schraffierte Fläche in Abb.3.14a stellt eine gute Näherung der Volumenlinie dar.

Die Kenntnis der Lage und Form der Volumenlinie reduziert die Zahl der freien Parameter für die Anpassung in Abb.3.15, 3.16, 3.18. Die Lorentzbreite beträgt 190 meV (FWHM,  $2\gamma$ ), und die experimentelle Auflösung 350 meV (FWHM, Gauß-förmig). Die Oberflächenlinienform wurde ebenso angenommen. Damit bleiben zur Anpassung der  $3d_{5/2}$  Rumpfniveaumission an reinem Ge(111) vier unabhängige Parameter ( $\Delta E_B^{1,2}$  und  $(I^{OF} / I^{tot})^{1,2}$  und für die Spektren in Abb.3.15 und 3.16 nur zwei freie Parameter ( $\Delta E_B, (I^{OF} / I^{tot})$ ). Die resultierenden Bindungsenergieverschiebungen und Intensitäten der einzelnen Linien sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

|                      | $\Delta E_B$ | R     | $\theta$        |
|----------------------|--------------|-------|-----------------|
| Cl/Ge(111)-(1x1)     | 570 meV      | 0.263 | 1               |
| Br/Ge(111)-(1x1)     | 470 meV      | 0.272 | 1               |
| Cl/Ge(100)-(2x1)     | 570 meV      | 0.244 | $1.03 \pm 0.06$ |
| Ge(111)-c(2x8)       | -260 meV     | 0.248 | $0.93 \pm 0.08$ |
|                      | -760 meV     | 0.069 | $0.25 \pm 0.03$ |
| Ge(100)-c(4x2)/(2x1) | -430 meV     | 0.152 | $0.62 \pm 0.05$ |

**Tab.3.2 :** Zusammenstellung der Bindungsenergieverschiebungen ( $\Delta E_B$ ), Intensitätsverhältnisse  $R = I^{OF} / I^{tot}$  von spezieller Oberflächenmission zu gesamter Ge3d Emission und Bedeckungsgrad ( $\theta$ , in Monolagen) der Germanium-Oberflächenatome auf den verschiedenen Flächen.

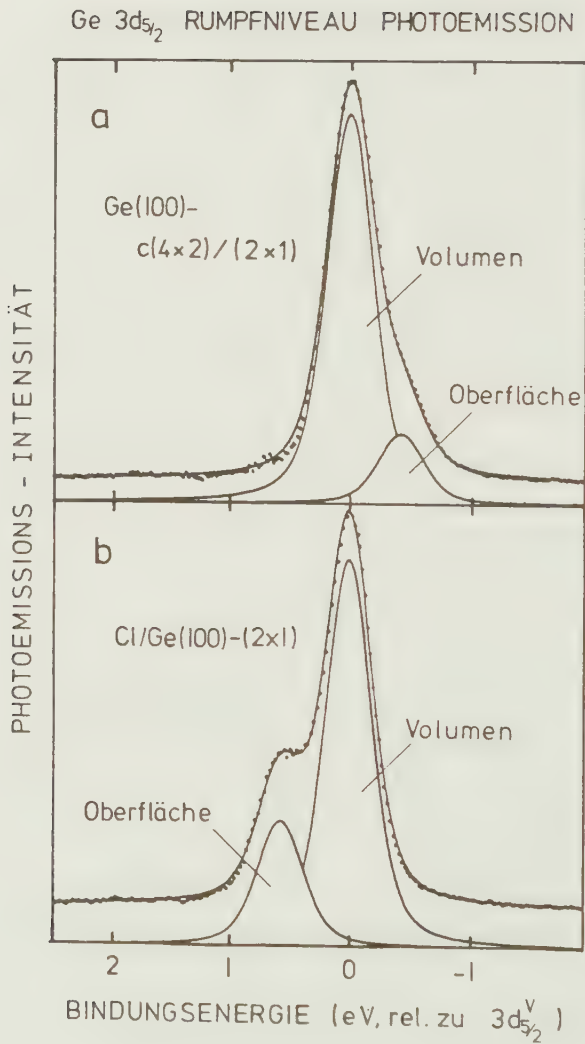
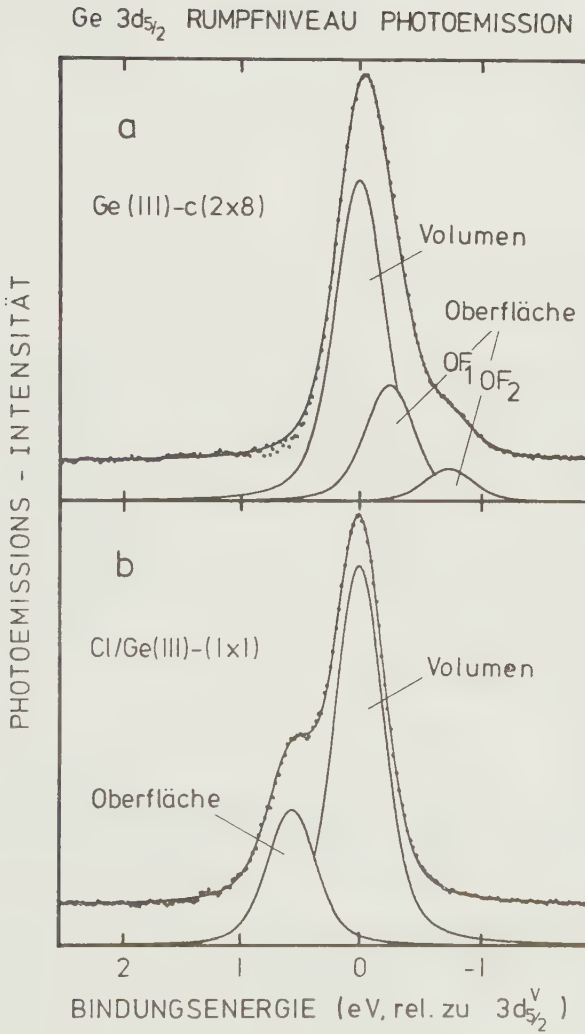


Abb.3.15 : Experimentelle  $Ge3d_{5/2}$  Spektren und Anpassung für Ge(100) und Cl/Ge(100).



**Abb.3.16 :** Experimentelle  $Ge3d_{5/2}$  Spektren und Anpassung für Ge(111) und Cl/Ge(111).

Um die Zahl spezieller Oberflächenatome ( $\Theta$ , in Monolagen) zu bestimmen, die den einzelnen Emissionslinien entsprechen, muß ein quantitativer Zusammenhang zwischen  $R$  und  $\Theta$  hergeleitet werden. Dabei können zwei unterschiedliche Modelle verwendet werden:

(a) Modell diskreter Atomlagen

Die in einer Tiefe  $z$  im Kristall angeregten Photoelektronen unterliegen bei einer endlichen Streuweglänge  $\lambda$  mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit inelastischen Elektronen-Stoßprozessen. Das führt zu einer exponentiellen Abschwächung des ungestreuten Photoelektronensignals mit zunehmender Tiefe  $z$  proportional zu  $e^{-z/\lambda}$ . Da die Eindringtiefe des Lichts sehr viel größer ist als die Austrittstiefe der Elektronen, kann in allen Tiefen  $z$  mit gleicher Zahl von angeregten Photoelektronen gerechnet werden. Mit  $I_i$  wird die Intensität der Photoemission der  $i$ -ten Atomlage unterhalb der Oberfläche bezeichnet.

$$I_i = I_1 \cdot (e^{-d_{\perp}/\lambda})^{i-1}, \quad i > 1 \quad (3.5)$$

$d_{\perp}$  ist der Abstand der Atomlagen senkrecht zur Oberfläche ( $z = (i-1) \cdot d_{\perp}$ ,  $d_{\perp}^{\text{Ge}(100)} = 1.42 \text{ \AA}$ ,  $d_{\perp}^{\text{Ge}(111)} = 1.63 \text{ \AA}$  (Mittelwert)). Für die gesamte Emission ergibt sich:

$$I^{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{\infty} I_i = I_1 \cdot \sum_{i'=0}^{\infty} (e^{-d_{\perp}/\lambda})^{i'} = I_1 \cdot (1 - e^{-d_{\perp}/\lambda})^{-1} \quad (3.6)$$

Der Anteil spezieller Oberflächenatome zur Emission wird für  $\Theta \leq 1$  definiert als:

$$I^{\Theta} = \Theta \cdot I_1 \quad (3.7)$$

Insgesamt ergibt sich für  $R = I^{\Theta} / I^{\text{tot}}$ :

$$R = \Theta \cdot (1 - e^{-d_{\perp} / \lambda}) \quad (3.8)$$

### (b) Kontinuumsmodell

Im Kontinuumsmodell ist die Anregung der Photoelektronen nicht auf diskrete  $z$ -Werte beschränkt. Entsprechend wird die Summation in Gleichung (3.6) durch eine Integration ersetzt. Mit einer homogen angenommenen Ladungsverteilung beträgt außerdem die effektive Weglänge im Kristall  $z' = z / \cos \vartheta$  für Elektronen, die unter einem Winkel  $\vartheta$  relativ zur Oberflächennormalen nachgewiesen werden. (Zur klaren Unterscheidung vom Bedeckungsgrad  $\Theta$  werden in diesem Kapitel die Emissionswinkel mit  $\vartheta$  (sonst  $\Theta$ ) bezeichnet). Brechungseffekte an der Oberfläche /83/ können vernachlässigt werden.

Für einen festen Austrittswinkel gilt ( $\alpha$ =Proportionalitätskonstante):

$$I^{\text{tot}} = \alpha \int_0^{\infty} e^{-z / \lambda \cdot \cos \vartheta} dz = \alpha \cdot \lambda \cdot \cos \vartheta \quad (3.9)$$

$I^{\Theta}$  ist definiert durch:

$$I^{\Theta} = \alpha \int_0^{\Theta d_{\perp}} e^{-z / \lambda \cdot \cos \vartheta} dz = \alpha \cdot \lambda \cdot \cos \vartheta (1 - e^{-\Theta d_{\perp} / \lambda \cdot \cos \vartheta}) \quad (3.10)$$

Damit ergibt sich für das Intensitätsverhältnis  $R^{\vartheta} = I^{\Theta} / I^{\text{tot}}$

$$R = (1 - e^{-\Theta d_{\perp} / \lambda \cdot \cos \vartheta}) \quad (3.11)$$

Bei der Messung der Rumpfniveauspektren entsprach der Akzeptanzkonus ( $\Omega$ ) des Analysators einem Öffnungswinkel  $\vartheta_{\text{max}} = \pm 25^{\circ}$  relativ zur Oberflächennormalen. Da die Werte  $R$  von  $\vartheta$  abhängig sind,

muß über den ganzen Akzeptanzkonus integriert werden /84/:

$$I^{\text{tot}} = \alpha \int_{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-z/\lambda \cdot \cos \vartheta} dz \cdot d\Omega \quad (3.12)$$

$$I^{\Theta} = \alpha \int_{\Omega} \int_0^{\Theta d_{\perp}} e^{-z/\lambda \cdot \cos \vartheta} dz \cdot d\Omega \quad (3.13)$$

Für das Integral in Gleichung 3.12 kann ein geschlossener Ausdruck hergeleitet werden. Gleichung 3.13 wurde durch eine Reihenentwicklung der Exponentialfunktion gelöst. Die Funktion

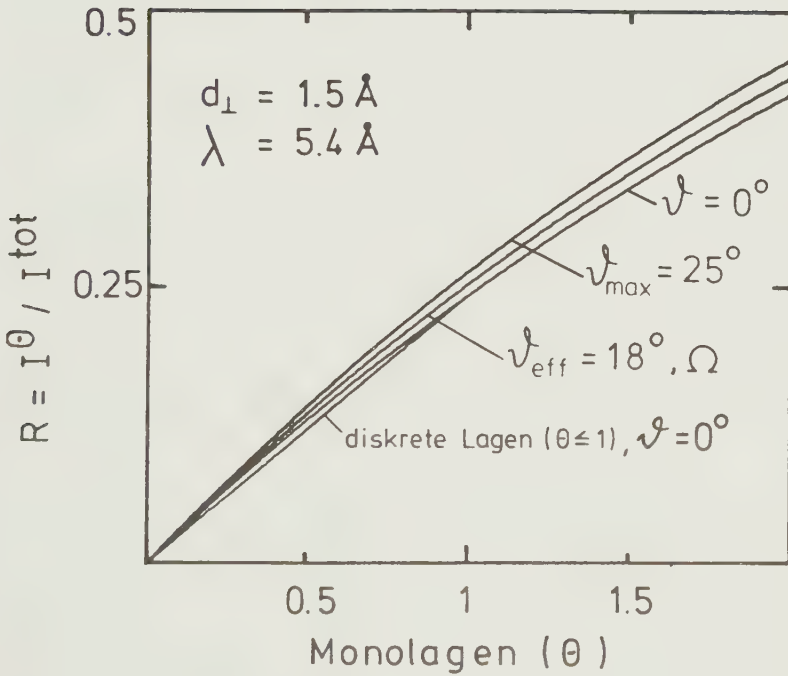
$$R^{\Omega} = f_{d_{\perp}, \lambda}(\Theta) \quad (3.14)$$

ist in Abb.3.17 mit den Parametern  $d_{\perp} = 1,5 \text{ \AA}$  und  $\lambda = 5,4 \text{ \AA}$  dargestellt.  $R^{\Omega}$  wurde durch eine Funktion  $R^{\vartheta_{\text{eff}}}$  angenähert:

$$R^{\vartheta_{\text{eff}}} = 1 - e^{-\Theta d_{\perp} / \lambda \cdot \cos \vartheta_{\text{eff}}} \quad (3.15)$$

Für  $\vartheta_{\text{eff}} = 18^{\circ}$  ergibt sich eine sehr gute Beschreibung von  $R^{\Omega}$ . In Abb.3.17 ist zum Vergleich der beiden Modelle der Verlauf von  $R(\Theta)$  im diskreten-Lagen-Modell für  $\vartheta = 0^{\circ}$  aufgetragen. Die maximale Abweichung zum Kontinuumsmodell beträgt ca. 6%.

Um die Anzahl bestimmter Oberflächenatome ( $\Theta$ ) aus den einzelnen Intensitätsverhältnissen  $R$  bestimmen zu können, ist die Kenntnis der Austrittstiefe nötig. Die in der Literatur /85/ vorhandenen Werte sind jedoch mit relativ großen Meßfehlern behaftet. Deshalb wurde eine unabhängige Bestimmung vorgenommen. Bei einer bekannten Struktur einer Oberfläche und somit bekanntem  $\Theta$  läßt sich mit einem gemessenen  $R$  die mittlere freie Weglänge berechnen.



**Abb.3.17 :** Darstellung der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses  $R = I^{\theta} / I^{\text{tot}}$  von der Zahl der speziellen Oberflächenatome für verschiedene Modelle:

Modell diskreter Lagen (für  $\theta \leq 1$ ,  $\psi = 0^{\circ}$ ), Kontinuumsmodell für feste Emissionswinkel ( $\psi = 0^{\circ}$ ,  $\psi_{\text{max}} = 25^{\circ}$ ) und für Integration über alle vom Analysator erfaßten Emissionswinkel ( $\Omega$ ) sowie eine Anpassung mit einem effektiven Winkel ( $\psi_{\text{eff}}$ ).

Für Cl/Ge(111) wurde durch SEXAFS-Messungen /86/ eine "on top"-Adsorption festgestellt. Jedes freie Valenzorbital auf der idealen Ge(111) Oberfläche wird durch die Bindung an ein Chlor-Atom abgesättigt. Daraus ergibt sich ein (1x1)-LEED-Bild und eine Sättigungsbedeckung von  $\Theta = 1$ . Energie-Minimalisierungs-Rechnungen /87/ und im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Valenzband-Photoemissionsmessungen (vergleiche Kapitel vier) bestätigen diese Adsorptionsgeometrie. Die Bindung an das elektronegative Chlor entzieht den Ge-Oberflächenatomen Ladung und verursacht die Erhöhung der Rumpfniveau-Bindungsenergie um  $\Delta E_B = 570$  meV. Illas et al. /88/ haben errechnet, daß die Ladung, die dem Chlor zufließt, hauptsächlich von den Ge-Atomen der 1.Lage abfließt. Die Verschiebung der Bindungsenergie beschränkt sich nur auf solche Ge-Atome. Damit entspricht der aus Abb.3.16b ermittelte R-Wert einer Bedeckung von  $\Theta = 1$ . Zur Überprüfung wurde zudem noch die Rumpfniveau-Photoemission für Br/Ge(111) gemessen (Abb.3.18).

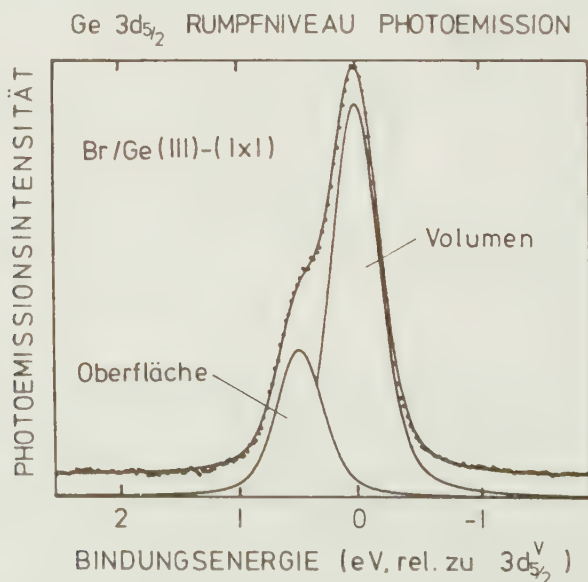


Abb.3.18 : Experimentelles  $Ge3d_{5/2}$  Spektrum und Anpassung für Br/Ge(111).

Brom adsorbiert ebenfalls in einer "on top"- Position, wie Bedzyk und Materlik mit Hilfe stehender Röntgenwellen nachgewiesen haben /89/. Die sich ergebenden R-Werte sind im Rahmen der Meßgenauigkeit für beide Adsorbate gleich ( 3.5% Abweichung). Die durch Brom verursachte geringere Rumpfniveau-Verschiebung  $\Delta E_B = 470$  meV ist mit dessen geringerer Elektronegativität im Vergleich zu Chlor erklärbar.

Für die mittlere freie Weglänge in Germanium bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 25 eV erhält man aus den Messungen

$$\lambda = 5.4 \text{ \AA} \pm 0.15 \text{ \AA} \quad (3.16)$$

Bei der Anwendung des Ergebnisses auf die reinen Oberflächen wird angenommen, daß die Intensitätswerte (R) für eine Monolage Ge-Atome hier die gleichen sind, wie auf den Cl- bzw. Br-bedeckten Oberflächen. Diese Annahme geht davon aus, daß der Wirkungsquerschnitt für die Streuung von Elektronen aus dem Germanium durch die Adsorptionsschicht unabhängig von der Anregung des Elektrons im Volumen oder der ersten Ge-Lage ist. In beiden Fällen soll die gleiche Schwächung des Signals durch die Deckschicht erfolgen. Ein Vergleich von gemessenen Austrittstiefen für GaAs(110) mit dieser Deckschicht-Methode /90/ sowie mit Lebensdauer-Messungen von Valenzband-Elektronen /91/ und mit Rumpfniveau-Intensitäten an reinem GaAs(110) /61/ liefert im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche Ergebnisse und rechtfertigt die obigen Annahmen.

Die Zahlen der speziellen Oberflächenatome auf den untersuchten Ge-Flächen sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Die Fehler ergeben sich aus denen der mittleren freien Weglänge und der Bestimmung der einzelnen Intensitätsverhältnisse R. Der relativ hohe Fehler

bei der Bestimmung der Intensität der Oberflächenlinie mit  $E_B = - 260 \text{ meV}$  für  $\text{Ge}(111)\text{-c}(2 \times 8)$  wird durch die Überlagerung der starken Volumenlinie verursacht.

### 3.3.2 Strukturdiskussion für $\text{Ge}(111)$

In Abb. 3.19a ist ein Ausschnitt der reinen idealen  $\text{Ge}(111)\text{-(1x1)}$  Fläche gezeichnet. Die freien, nicht abgesättigten Valenzen der Atome 2,3,4 ragen senkrecht aus der Oberfläche heraus. Die Rekonstruktion führt zu einer  $\text{c}(2 \times 8)$  Überstruktur. In den Photoemissionsmessungen werden zwei Arten von Oberflächenatomen mit vom Volumen abweichender Konfiguration und Rumpfniveau-Bindungsenergie unterschieden : 1 Monolage ( $\text{OF}_1$ ) mit einer Bindungsenergieerniedrigung von  $\Delta E_B = - 260 \text{ meV}$  und 1/4 Monolage ( $\text{OF}_2$ ) mit  $\Delta E_B = - 760 \text{ meV}$ . In vorangegangenen Arbeiten /92,46/ wurden diese beiden Zustände ebenfalls identifiziert. Die Ungenauigkeit der Bestimmung der Bindungsenergieverschiebungen bei der Anpassung der Spektren beträgt ca.  $\pm 20 \text{ meV}$ . Die Unterschiede zu den schon veröffentlichten Daten, die in Tabelle 3.3 zusammengefaßt sind, ist in drei der vier Vergleiche größer als der Fehler der eigenen

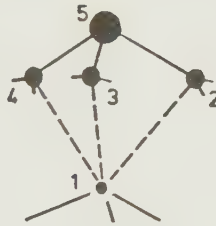
|                     | $\Delta E_B(\text{OF}_1)$ | $\Delta E_B(\text{OF}_2)$ |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| Himpsel et al. /92/ | -350 meV                  | -750 meV                  |
| DiCenzo et al. /46/ | -200 meV                  | -700 meV                  |
| eigene Messung      | -260 meV                  | -760 meV                  |

Tab.3.3 : Gemessene Bindungsenergieverschiebungen der  $\text{Ge}3d$ -Rumpfniveaus für  $\text{Ge}(111)\text{-c}(2 \times 8)$  im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren.

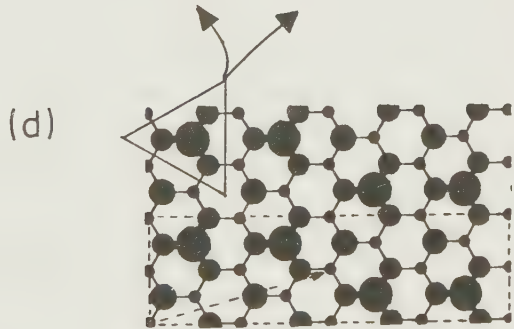
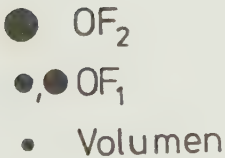
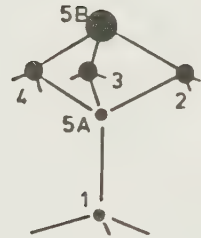
(a) ideale  
Volumenstruktur



(b) Tetramer



(c) Adatom



$\text{Ge}(111)-c(2 \times 8)$

Abb. 3.19 : Strukturmodelle für  $\text{Ge}(111)-c(2 \times 8)$  mit perspektivischen Ansichten des Dreiecksbereiches

- (a) ideale, unrekonstruierte Oberfläche
- (b) Tetramer-Konfiguration
- (c) Adatom-Konfiguration
- (d) Aufsicht der Oberfläche mit gestrichelt gekennzeichneten Einheitszelle. (Die Dicke der Punkte nimmt ab mit zunehmender Tiefe der Lage der Ge-Atome unterhalb der Oberfläche).

Messungen. Bei den eigenen Messungen wurde auf eine möglichst unabhängige Bestimmung der Anpassungsparameter Wert gelegt, die von Himpsel et al. und DiCenzo et al. nicht durchgeführt wurde. Die in Kapitel 3.3.1 beschriebene genaue Auswertung ist unbedingt nötig, um die Fehler in der Bestimmung von  $\Delta E_B$  und R klein zu halten. Die von DiCenzo et al. angegebenen Intensitäten der einzelnen Linien sind deutlich höher (  $\sim 25\%$  ) als in Tabelle 3.2. Das kann ebenfalls auf die Unkenntnis der genauen Form der einzelnen Emissionslinien bei ihrer Auswertung zurückgeführt werden (vgl. Abb.2 in Ref./46/).

In Abb.3.19 sind zwei von Himpsel et al. /93,13/ vorgeschlagene Strukturmodelle dargestellt, die beide eine c ( 2x8 ) Geometrie aufweisen (Abb.3.19d), sich aber in der lokalen Konfiguration unterscheiden (Abb.3.19b,c). Die Tetramer-Konfiguration entsteht durch Heraufsetzen des Atoms in Position fünf auf die Oberfläche. Atom 1 erhält dadurch eine 6-fache Koordinierung /95/. Die Konfiguration in Abb.3.19c entsteht durch ein zusätzliches Atom (5B). Ähnliche lokale Geometrien werden zur Erklärung der (7x7)-Rekonstruktion der Si(111)-Fläche vorgeschlagen /95/. Die langreichweitige Ordnung in der Einheitszelle (Abb.3.19d) erfüllt in beiden Fällen die Bedingungen, die zur charakteristischen Auslöschung der 1/4-Ordnungs-Überstrukturreflexe im LEED-Bild, wie in Abb.3.11, führen /77,78/. Auf der Oberfläche können drei Domänen der Struktur gleichzeitig existieren. Neuere Oberflächen-Tunnelmikroskop-Aufnahmen /94/ zeigen eine Topologie der c ( 2x8 ) Rekonstruktion, die mit beiden vorgeschlagenen Modellen im Einklang ist. Die genaue Anordnung der Atome in den in Abb.3.19a-c dargestellten Teilbereichen kann jedoch nicht aufgelöst werden.

Beide vorgeschlagenen Modelle ergeben  $\Theta = 1/4$  für die mit  $OF_2$  gekennzeichneten Atome, und  $\Theta = 1$  für die beiden unter  $OF_1$  zusammengefaßten Positionen. Für die äußersten Atome ( $OF_2$ , Pos.5,5B)

weicht die lokale Konfiguration am stärksten vom Volumen ab und man erwartet die größten Bindungsenergieverschiebungen. Die Atome der nächsten Lage darunter sind schon mehr ins Volumen eingebettet und werden nicht so starke  $\Delta E_B$  aufweisen. Die gemessenen Rumpfniveau-Photoemissionsspektren sind kompatibel mit beiden beschriebenen Modellen unter der Voraussetzung, daß die unter  $OF_1$  zusammengefaßten zwei Positionen im Rumpfniveau-Spektrum nicht zu unterscheiden sind. Zusätzlich zu  $c(2 \times 8)$  Einheitszellen werden mit dem Oberflächen-Tunnelmikroskop auch noch  $(2 \times 2)$  und  $c(2 \times 4)$ -Periodizitäten koexistent nachgewiesen. Diese können ebenfalls durch eine geänderte, langreichweitige Anordnung der Konfigurationen aus Abb.3.19b,c konstruiert werden, ohne daß sich das Intensitätsverhältnis  $I^{OF_1} / I^{OF_2} = 4$  verändert.

Nach der Cl-Adsorption stellt sich eine Geometrie wie in Abb.3.19a ein mit der Bindung eines Cl-Atoms jeweils an die freien Valenzen der Oberflächenatome. Mit dem Tetramer-Modell kann der Übergang von der reinen zur bedeckten Oberfläche durch ein Eindringen des Atoms 5 auf seinen ursprünglichen Platz in der zweiten Lage erklärt werden. Ein Adatom hingegen müßte durch Ätzen (Bildung von flüchtigen  $GeCl_4$ ) von der Oberfläche entfernt werden. Als Zwischenprodukte der  $GeCl_4$  Bildung sollten Oberflächen-Komplexe  $GeCl_2$  oder  $GeCl_3$  entstehen, die durch eine doppelte bzw. dreifache Bindungsenergieverschiebung identifiziert werden können (vgl. Kapitel 3.4). Bei der Sättigungsbedeckung waren jedoch keine  $GeCl_2^-$  oder  $GeCl_3^-$  Komplexe nachzuweisen.

### 3.3.3 Strukturdiskussion für Ge(100)

Das bisher beste Modell zur Beschreibung der Si, Ge(100) Flächen ist das asymmetrische Dimer-Modell von Chadi /96/. Sowohl für

Ge(100)-c(4x2)

Cl / Ge(100)-(2x1)

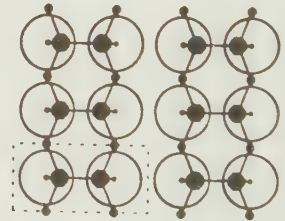
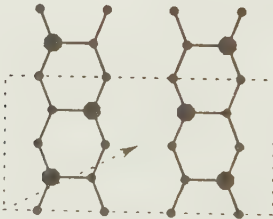
asymmetrische Dimere

symmetrische Dimere

Seiten-  
ansicht



Aufsicht



● äußere  
Ge - Atome

○ Cl

Abb.3.20 : Strukturmodelle für Ge(100)

- (a) asymmetrische Dimere in einer langreichweitigen Anordnung mit c(4x2) Struktur
- (b) symmetrische Dimere mit Bindung an Cl-Atome und (2x1) Struktur

die Beschreibung der Dispersion der Valenzband-Oberflächenzustände /97/ als auch der LEED-Intensitäten /79/ ergibt sich damit die befriedigendste qualitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment speziell für Ge(100). In Abb.3.20 ist das Modell dargestellt. Je zwei Oberflächen-Atome rücken in der Netzebene gleichmäßig zusammen. So entsteht ein symmetrischer Dimer /98/. Durch Relaxation der beiden Atome in entgegengesetzter Richtung bildet sich ein asymmetrischer Dimer. Durch verschiedene, langreichweitige Anordnung der Dimere untereinander kann sowohl eine (2x1) als auch c(4x2) Überstruktur entstehen /80/. Während beim symmetrischen Dimer alle Oberflächenatome die gleiche lokale Konfiguration haben, entstehen durch die Relaxation zwei nicht äquivalente Positionen in der ersten Netzebene mit jeweils  $\Theta = 0.5$  Besetzung. Für Si(100) wurde eine Si2p Oberflächen-Rumpfniveau-Linie mit einer Besetzung  $\Theta = 0.5$  festgestellt /99/. Das läßt auf asymmetrische Dimer schließen. Andererseits ermittelten Miller et al. /100/ mit Ge3d Rumpfniveau-Messungen eine ganze Monolage ( $\Theta = 1$ ) von speziellen äquivalenten Oberflächenatomen für Ge(100). Aus den eigenen Messungen ergeben sich für 62% der Oberflächenatome um  $\Delta E_B = -430$  meV geringere Ge3d Bindungsenergien als im Volumen. Für die restlichen 38% ist keine Verschiebung nachweisbar. Dieses Ergebnis steht in klarem Gegensatz zu den Messungen von Miller et al. mit  $\Theta = 1$  und kann auch innerhalb der Fehlergrenzen nicht mit  $\Theta = 0.5$  gleichgesetzt werden. Im Vergleich zu den von Miller et al. durchgeführten Anpassungen der Spektren sind in der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Art der Auswertung wiederum zwei Punkte von entscheidendem Vorteil: Die genaue Form der Volumenlinie ist bekannt. Dadurch kann der Fehler in den Intensitäten von nur gering verschobenen Oberflächenlinien deutlich erniedrigt werden. Außerdem wurden alle Anpassungs-Parameter soweit als möglich unabhängig voneinander bestimmt.

Beim asymmetrischen Dimer-Modell werden die Verschiebungen  $\Delta E_B = -430$  meV den nach außen relaxierten Atomen zugerechnet. Oberflächen-Tunnelmikroskop-Aufnahmen /101/ ergeben für Si(100) bei Raumtemperatur symmetrische und asymmetrische Dimere in etwa gleichem Verhältnis. Bei einem solchen Modell können die eigenen Messungen mit 76% asymmetrischen und 24% symmetrischen Dimeren erklärt werden. Alle Oberflächen-Atome der symmetrischen Dimere (24%) würden zur Emission der Ge3d Oberflächenlinie beitragen, von den asymmetrischen Dimeren jedoch nur die nach außen relaxierten Atome (38%). Unter der Voraussetzung, daß für beide Fälle die Oberflächenemission im Experiment nicht zu unterscheiden ist, ergeben sich 62% spezieller Oberflächen-Atome. Nach der Chlor-Adsorption wird für eine ganze Monolage  $\Delta E_B = 570$  meV bestimmt. Die Bindungsenergieverschiebung ist die gleiche wie für Cl/Ge(111). Es handelt sich hier jedoch nicht um die ideale Cl-terminierte Volumenstruktur wie für Cl/Ge(111), da eine (2x1)-Rekonstruktion beobachtet wird. Außerdem werden nur Monochloride ( $\text{GeCl}$ ,  $\Delta E_B = 570$  meV) und nicht Dichloride ( $\text{GeCl}_2$ ) mit doppeltem  $\Delta E_B$  nachgewiesen (vgl. Kapitel 3.4), wie sie bei zwei freien Valenzen pro Atom für die ideale Ge(100) Fläche zu erwarten sind. Die Beobachtungen können mit einem symmetrischen Dimer wie in Abb.3.20b mit Bindung von Chlor an jedes der beiden Dimer-Atome erklärt werden. Nach der Adsorption besteht nicht mehr die Notwendigkeit für eine über den symmetrischen Dimer hinausgehende Rekonstruktion, da alle noch freien Valenzen durch Chlor abgesättigt sind. Ein ähnliches Verhalten wird auch für Wasserstoff-Adsorption auf Si(100) festgestellt /102/.

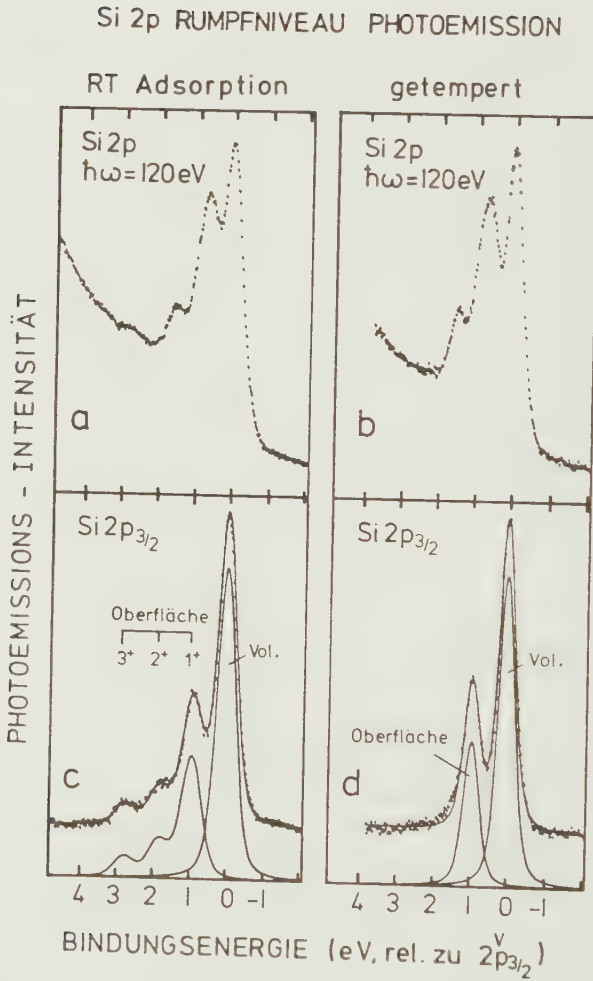
Ein in jüngster Zeit von Pandey vorgeschlagenes Modell /103/ beschreibt die (100)-Oberfläche mit symmetrischen Dimeren und zusätzlichen Defekten (25% der Dimere fehlen,  $\theta = 0.75$ ) sowie einer daraus resultierenden (2x4) Struktur. Nach Cl-Adsorption ergäbe sich eine Bedeckung von  $\theta = 1.25$  oder  $\theta = 0.75$ , je nachdem, ob die Si-Si Bindung der zweiten Atomlage an den Stellen der

fehlenden Oberflächen-Dimere aufgebrochen wird oder nicht. Unsere Meßergebnisse sind damit nicht erklärbar.

Ein weiteres neues Strukturmodell von Northrup /104/ geht von einer vollen Lage von symmetrischen Dimeren aus. Auf diese Dimere werden Ketten von Oberflächen-Atomen zwischen benachbarte Dimerreihen gelegt. Die Ketten verlaufen senkrecht zur Dimer-Achse (vgl. Kapitel 3.20), erhalten eine volle Monolage von Atomen und werden durch  $\Pi$ -Bindung /105/ zusammengehalten. Für ein solches Modell ergibt sich eine volle Monolage von speziellen Oberflächenatomen. Nur durch Einbau von 38% Defekten wird das Modell kompatibel mit den Messungen. Der Effekt der Chlor-Adsorption auf einer Struktur mit einer solch großen Anzahl von Defekten ist schwer qualitativ vorausszusagen.

### 3.4 Chlor-Adsorption auf Si(111)

Die thermodynamisch stabile (7x7) Rekonstruktion der Si(111) Fläche gehört zu den kompliziertesten und am meisten untersuchten Halbleiter-Oberflächen /57/. Für die 49 Atome der Einheitszelle ergeben sich viele nicht äquivalente Positionen und man kann zunächst keine homogene Adsorption mit eindeutig definierter Geometrie erwarten. Das Si2p Rumpfniveau-Spektrum nach gesättigter Chlor-Adsorption bei Raumtemperatur ist in Abb.3.21a gezeigt. Nach dem Tempern für 5 min auf etwa 400°C wurde das Spektrum 3.21b aufgenommen. Um die Unterschiede klarer herauszuheben, sind in Abb.3.21c,d die entsprechenden Si2p<sub>3/2</sub> Spektren nach Abzug der Si2p<sub>1/2</sub> Emission und des Streuelektronenuntergrundes abgebildet. Für die Subtraktion des Si2p<sub>1/2</sub> Anteils wurde eine Spin-Bahn-Aufspaltung von  $\Delta^{LS} = 0.61$  eV und ein Intensitätsverhältnis  $B = I(2p_{1/2})/I(2p_{3/2}) = 0.54$



**Abb. 3.21 :** Si 2p Rumpfniveau-Photoelektronenspektren nach gesättigter Cl-Adsorption bei Raumtemperatur (a) und nach dem Tempern des Kristalls auf etwa 400°C für 5 min. (b) sowie die entsprechenden Si 2p<sub>3/2</sub> Spektren nach Abzug des Si 2p<sub>1/2</sub> Anteils und des Sekundärelektronen-Untergrundes (c, d).

verwendet.

Man erkennt neben der Volumenlinie bei Raumtemperatur-Adsorption drei Oberflächenlinien ( $1^+$ ,  $2^+$ ,  $3^+$ ) mit jeweils etwa äquidistanten Energieabständen. Die genauen relativen Intensitäten und Bindungsenergien sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt. Bei Untersuchungen von Modellsystemen (amorpher Fluorsilane und Chlormethylsilane /106,57/) wurde eine Proportionalität zwischen der Erhöhung der Bindungsenergie des Rumpfniveaus und der Zahl der angebundenen elektronegativen Atome (Cl,F) gefunden. Jedes Chlor- bzw. Fluor-Atom entzieht in erster Näherung den gleichen Betrag an Ladung. Bei der Oxidation von Si- bzw. Ge-Oberflächen /5,6/ sowie der Chemisorption von Fluor auf Silizium /107,108/ zeigte sich ebenfalls eine solche Proportionalität.

In gleicher Weise werden  $1^+$ ,  $2^+$  und  $3^+$  Komponenten für Cl/Si(111) als Bindung von einem, zwei und drei Cl-Atomen an Silizium interpretiert. Aus dem Sättigungsverhalten bei der Adsorption und der Verringerung der Intensität dieser Komponenten in Spektren für kleineres  $h\nu$  bzw. größeres  $\lambda$  (nicht gezeigt) folgt, daß sich die Cl-Si-Bindungen auf die Oberfläche beschränken. Das steht

|                                    | Volumen | Oberfläche |       |       |
|------------------------------------|---------|------------|-------|-------|
|                                    |         | $1^+$      | $2^+$ | $3^+$ |
| Intensität nach<br>RT - Adsorption | 0.62    | 0.27       | 0.07  | 0.04  |
| Intensität nach<br>Tempern         | 0.69    | 0.31       | /     | /     |
| $\Delta E_B$ ( eV )                | 0       | 0.93       | 1.83  | 2.73  |

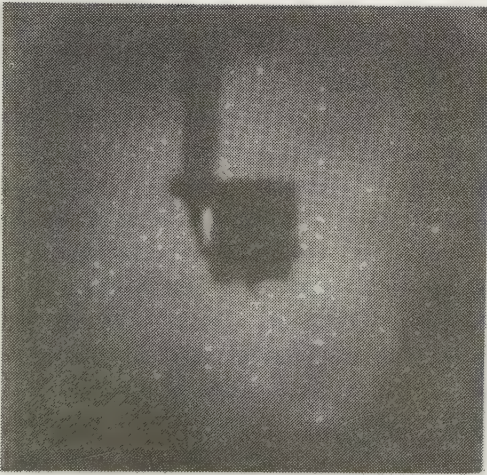
**Tab.3.4 :** Relative Energielagen und Intensitäten (rel. zu  $I^{\text{tot}}$ ) der Si2p-Volumen- und Oberflächen-Linien für Cl/Si(111)-(7x7).

im Gegensatz zur Wechselwirkung von Fluor mit Silizium /107,108/. In diesem Fall wird ein Ätzeffekt beobachtet. Fluor dringt unter die Oberfläche, bricht Si-Si-Bindungen auf und führt über die Bildung von flüchtigem  $\text{SiF}_4$  zum Abätzen der Oberflächenbereiche. Ein Ätzeffekt wurde mit Chlor bisher nur bei Zuführung einer zusätzlichen Aktivierungsenergie durch Edelgas-Ionen /109/ oder Laserlicht /110/ beobachtet. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit Clusterrechnungen von Seel und Bagus /111/, die für Cl eine wesentlich höhere Potentialbarriere für das Eindringen in die Oberfläche vorhersagen als für F.

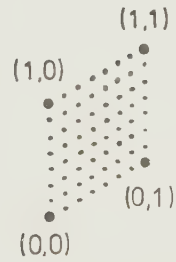
Nach dem Tempern des Kristalls sind die  $2^+$  und  $3^+$  Komponenten im Spektrum nicht mehr zu sehen und die  $1^+$  Komponente hat gleichzeitig an Intensität zugenommen. Der Zuwachs kompensiert jedoch nicht den Verlust der beiden anderen Komponenten (siehe Tabelle 3.4). Nach dem Tempern konnten die Volumenlinie und  $1^+$ -Linie mit der gleichen Linienform angepaßt werden (Lorentzbreite = 200 meV /112/, Gaußbreite = 400 meV). Zur Anpassung an die Spektren vor dem Tempern mußten unterschiedliche Gaußbreiten eingesetzt werden (Volumen: 450 meV; Oberfläche: 500 meV).

Das LEED-Bild wird durch die Chlor-Adsorption in charakteristischer Weise verändert (vgl. Abb.3.22). Alle Überstrukturreflexe, die nicht auf den Verbindungslinien der (1x1) Reflexe liegen, werden ausgelöscht und es entsteht eine mit ( "7x1" ) bezeichnete Modifikation des (7x7) LEED-Bildes (das Tempern bis 400°C führt zu einer leichten Verschärfung der Reflexe). Damit unterscheidet sich die (7x7) Rekonstruktion von den (2x1) Rekonstruktionen der Si(111), Ge(111) Spaltflächen /113/ und der thermodynamisch stabilen Ge(111)-c(2x8) Fläche, auf denen jeweils nach der Chlor-Adsorption eine einfache (1x1) Struktur beobachtet wird. Die gleiche Auslöschung der Reflexe in der ("7x1") Überstruktur wird bei Wasserstoff-Adsorption auf Si(111) beobachtet /114/.

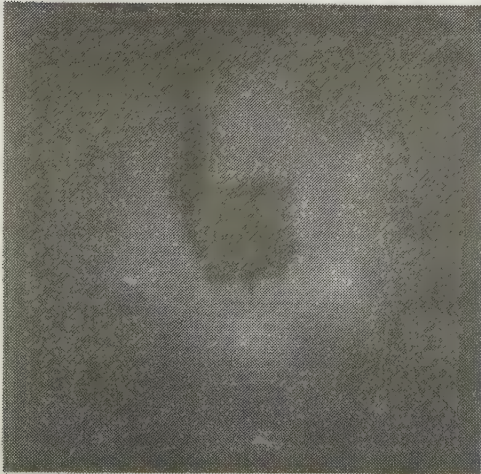
(a)



Si(111) - (7x7)



(b)



Cl / Si(111) - ("7x1")



Abb. 3.22 : LEED-Bilder der Si(111) Oberfläche vor und nach der Chlor-Adsorption (Primärenergie  $E_p = 75 \text{ eV}$ ).

An einer idealen, nicht rekonstruierten Si(111) Fläche können keine Dichloride und Trichloride entstehen, ohne zusätzliche Si-Si-Bindungen aufzubrechen, da jedes Oberflächenatom nur eine freie Valenz besitzt. Jüngste Messungen der Oberflächen Rumpfniveaushiftungen bei der Cl-Adsorption auf Si(111)-(2x1) von Himpsel et al. /115/, bei denen nur die  $1^+$  Komponente nachgewiesen wurde, bestätigen dieses. Das Auftreten von  $\text{SiCl}_2$  und  $\text{SiCl}_3$  kann aber durch spezielle Eigenschaften der (7x7) Rekonstruktion erklärt werden. Seit den ersten Aufnahmen von Si(111)-(7x7) mit dem Oberflächen-Tunnelmikroskop /116/ ist eine Fülle neuer Strukturmodelle entstanden. Mittlerweile existieren in einer Reihe von Arbeiten /117-119/ Vergleiche der existierenden Modelle untereinander und mit experimentellen Daten. Die Charakteristika der (7x7) Rekonstruktion können am deutlichsten an Hand einer Oberflächen-Tunnelmikroskop-Aufnahme wie in Abb.3.23 /120/ erklärt werden.

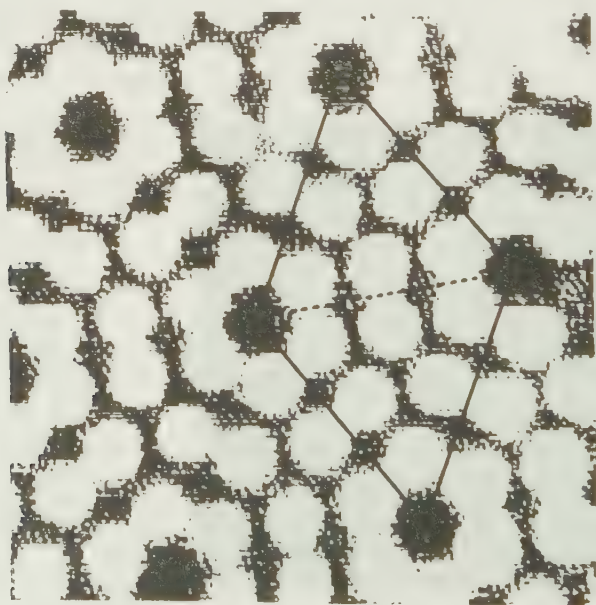


Abb.3.23 : Oberflächen-Tunnelmikroskop-Aufnahme der Si(111)-(7x7) Fläche/120/. Die hellen Bereiche stellen Erhebungen, die dunklen Vertiefungen dar. Eine (7x7) Einheitszelle ist im Bild mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet.

An den Ecken der (7x7) Einheitszellen sind große Vertiefungen zu sehen, die durch Fehlstellen (fehlende Atome) erklärt werden können. Die an den Fehlstellen relativ offene Struktur der Fläche ermöglicht eine Dichlorid- und Trichlorid-Bildung. Die durch die Verbindungslinien zwischen den Vertiefungen entstehenden gleichschenkligen Dreiecksbereiche enthalten jeweils sechs Erhebungen, deren lokale, geometrische Konfiguration den entsprechenden Erhebungen im Bild der  $\text{Ge}(111)\text{-c}(2\times 8)$  Fläche /94/ ähnlich ist /93,94/. Die Monochlorid-Bildung wird hauptsächlich auf den Dreiecksflächen erwartet und Dichloride sowie Trichloride an deren Rändern. Die genaue Form und Tiefe der Löcher unterscheiden sich stark zwischen den einzelnen Fehlstellen-Modellen und der Einfluß der Wechselwirkung mit Chlor läßt sich schwer qualitativ vorhersagen. Eine Interpretation der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Oberflächenlinien ( $1^+$ ,  $2^+$ ,  $3^+$ ) wurde deshalb nicht vorgenommen.

McRae und Caldwell /121/ erklären die Auslöschungsregeln für das ("7x7") LEED-Bild durch Anordnung von Dreiecksflächen in idealer (1x1) Geometrie und der Größe einer halben (7x7) Einheitszelle (vgl. Abb. 3.23). Die einzelnen Flächen können entweder durch Gräben oder Stufen voneinander getrennt sein. Für die Chlor-Adsorption bedeutet das eine Aufhebung der Rekonstruktion auf den Dreiecksflächen wie für  $\text{Ge}(111)\text{-c}(2\times 8)$  und eine Absättigung der freien Valenzen durch Monochlorid-Bildung. Die Dispersion der Cl-induzierten Oberflächenbänder bestätigt diese Interpretation (vgl. Kapitel vier).

Die Bindungsverschiebung von  $\Delta E_B = 930 \text{ meV}$  ( $1^+$  Komponente) ist kleiner als für Fluor auf  $\text{Si}(111)$  (1080 meV, /108/). Dieser Trend ist in Übereinstimmung mit den Cluster-Rechnungen von Seel und Bagus /111,122/, die Verschiebungen von 1090 (1200) meV für  $\text{Cl}(\text{F})$  auf  $\text{Si}(111)$  ergeben.

Rowe et al. /37/ haben für die Raumtemperatur-Adsorption von Cl auf Si(111)-(7x7) und Si(111)-(2x1) deutliche Unterschiede in der Polarisationsabhängigkeit von winkelintegrierten Valenzband-Photoelektronenspektren festgestellt. Nur für die Si(111)-(2x1) Spaltfläche waren die Ergebnisse in Einklang mit Valenzband-Zustandsdichte-Rechnungen der "on top"-Adsorption. Die obigen Rumpfniveauspektren und der Nachweis verschiedener, koexistierender Adsorptionsgeometrien für Si(111)-(7x7) erklären das unterschiedliche Verhalten beider Flächen bei der Chlor-Adsorption.

### 3.5 Zusammenfassung

Mit der oberflächenempfindlichen Rumpfniveau-Photoemission wurden für die untersuchten Flächen folgende Strukturinformationen gewonnen:

Auf der GaAs(110) Spaltfläche bindet Chlor nur an As-Oberflächenatome. Dabei wird eine Erhöhung der Bindungsenergie der As<sub>3d</sub> Niveaus um 820 meV beobachtet. Die Ursache für die Verschiebung ist ein kurzreichweitiger Effekt, der Ladungsübertrag in der Bindung von As an Cl.

An reinem Ge(100) können zwei nicht äquivalente Konfigurationen von Oberflächenatomen unterschieden werden. Die (2x1)/c(4x2) Rekonstruktion läßt sich bei Raumtemperatur am besten mit einer Koexistenz von asymmetrischen (76%) und symmetrischen Dimeren (24%) beschreiben. Nach der Chlor-Adsorption existieren nur noch symmetrische Dimere mit Bindung von je einem Chlor an ein Ge-Atom.

Die gemessenen Intensitäten der Rumpfniveau-Photoemission sind für Ge(111) kompatibel mit einem von Himpsel et al. vorgeschlagenen

Modell der  $c(2 \times 8)$  Rekonstruktion. Die durch die Cl-Bindung hervorgerufenen Bindungsenergieverschiebungen stimmen mit denen für Cl/Ge(100) überein (570 meV). Ein Vergleich von Cl und Br ergibt auf Ge(111) die gleiche Zahl von Adsorbatatomen bei Sättigung (eine Monolage in "on top"-Adsorptionsgeometrie).

Auf Si(111)-(7x7) werden sowohl SiCl als auch SiCl<sub>2</sub> und SiCl<sub>3</sub> Komplexe bei gesättigter Raumtemperatur-Adsorption festgestellt. Durch Tempern kann ein homogenes Adsorptionssystem mit nur einem Bindungszustand (SiCl) präpariert werden.

#### 4. Winkelaufgelöste Valenzband-Photoelektronen-Spektroskopie

##### 4.1 Grundlagen

Ein Elektron im Festkörper kann -wie in Abb.3.1 schematisch angedeutet- durch Absorption eines Photons der Energie  $\hbar\omega$  aus einem Anfangszustand  $|a\rangle$  in einen unbesetzten Endzustand  $|e\rangle$  angeregt werden. Der differentielle Wirkungsquerschnitt der Anregung wird mit Fermis goldener Regel durch einen Ausdruck gemäß Gleichung (4.1) beschrieben.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} (E_e, \vec{k}_e, \hbar\omega, \vec{A}) \sim \sum_{a,e} |\langle e | \vec{A} \cdot \vec{p} | a \rangle|^2 \delta(E_e - E_a - \hbar\omega) \quad (4.1)$$

Zusammenstellungen der Literatur zur theoretischen Beschreibung des Photoemissionsprozesses finden sich in Ref./51,123-125/. Im folgenden wird der Emissionsprozeß im Rahmen der Einelektronen-Näherung behandelt. Vielelektronen-Effekte, die die Reaktion des gesamten Systems auf die Anregung des einzelnen Elektrons beschreiben /126/ werden nicht berücksichtigt. Der Wechselwirkungsoperator  $(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A})^2$  wurde durch die Vernachlässigung des diamagnetischen Terms  $(\vec{A}^2)$  und der Divergenz des Lichtvektorfeldes im Bereich der Kristalloberfläche  $(\vec{\nabla} \cdot \vec{A})$  vereinfacht. Die Energie des Elektrons im Anfangszustand läßt sich aus der Energieerhaltung berechnen.

$$E_e = E_a + \hbar\omega \quad (4.2)$$

Als Referenzenergie dient im Experiment die Fermienergie ( $E_F$ ) des Systems Analysator-Kristall.

In den meisten Fällen dominieren beim Anregungsprozeß direkte Übergänge. Der Impuls des Elektrons bleibt (modulo eines reziproken Gittervektors  $\vec{g}$ ) erhalten /127/.

$$\vec{k}_e = \vec{k}_a + \vec{g} \quad (4.3)$$

Bei Wellenlängen im Bereich der ultravioletten Strahlung kann der Impuls des Photons in der Bilanzgleichung (4.3) vernachlässigt werden. Indirekte Übergänge werden durch Beteiligung von Phononen insbesondere bei höheren Temperaturen /128/ oder durch den Einfluß der Oberfläche /129/ induziert. Bei Raumtemperatur überwiegen jedoch in der Regel direkte Übergänge. Gleichung (4.3) bildet die Grundlage der Messung des Impulses der Elektronen mit der Photoemission an Festkörpern /130,131/ und Oberflächen /132,133/.

Der Austritt der Elektronen aus der Oberfläche wird beschrieben durch eine Ankopplung der Endzustands-Wellenfunktion im Kristall an auslaufende Wellen im Vakuum /134/. Für eine periodische Oberfläche bleibt die Impulskomponente parallel zur Oberfläche ( $\vec{k}_{||}$ ) erhalten (modulo eines reziproken Oberflächen-Gittervektors  $\vec{g}_{||}$ ). Die senkrechte Impulskomponente ( $\vec{k}_{\perp}$ ) ist keine Erhaltungsgröße im Emissionsprozeß und wird durch die Potentialstufe an der Oberfläche verändert.

$$\begin{aligned}\vec{k}_{||}^{\text{außen}} &= \vec{k}_{||}^{\text{innen}} + \vec{g}_{||} \\ \vec{k}_{\perp}^{\text{außen}} &\neq \vec{k}_{\perp}^{\text{innen}}\end{aligned}\tag{4.4}$$

Der Impuls im Außenraum ist durch die Messung der Emissionsrichtung ( $\Theta, \phi$ ) und der kinetischen Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) des emittierten Photoelektrons festgelegt. Insbesondere für die Parallelkomponente ( $\vec{k}_{||}$ ) gilt ( $m_0$  = freie Elektronen-Masse):

$$\begin{aligned}|\vec{k}_{||}| &= (2m_0 E_{\text{kin}} / \hbar^2)^{1/2} \cdot \sin \Theta \\ |\vec{k}_{||}| (\text{\AA}^{-1}) &= 0.512 (E_{\text{kin}}(\text{eV}))^{1/2} \cdot \sin \Theta\end{aligned}\tag{4.5}$$

Der Wellenvektor  $\vec{k}^{\text{innen}}$  kann im Allgemeinen nicht ohne weitere zusätzliche Annahmen über die Änderung von  $\vec{k}_{\perp}$  an der Oberfläche

bestimmt werden /131/. In einer Reihe von Anwendungen reicht jedoch die Bestimmung von  $\vec{k}_{||}$  zur Charakterisierung der Elektronenzustände aus. Dazu gehören lokalisierte Oberflächenzustände an reinen einkristallinen Festkörpern sowie adsorbat-induzierte Zustände an Oberflächen bei regelmäßiger Anordnung der Adsorbatatome bzw. -moleküle (vgl. Kapitel 4.2, 4.3).

Mit der winkelaufgelösten Messung von Energieverteilungskurven (AREDC's) lassen sich direkt aus dem Experiment  $E$  und  $\vec{k}_{||}$  bestimmen und die Ermittlung der Energiedispersion von zweidimensionalen Elektronenzuständen ist möglich. Die Verwendung des linear polarisierten Lichts der Synchrotronstrahlung erlaubt darüber hinaus die Bestimmung der Symmetrie der am Photoemissionsprozeß beteiligten Anfangszustände unter Ausnutzung von Dipol-Auswahlregeln /135, 136/. Das Matrixelement des optischen Übergangs  $M = \langle e | \vec{A} \cdot \vec{p} | a \rangle$  wird null, falls nicht eine unter Anwendung der Symmetrieoperationen des Kristalls invariante Komponente existiert. Für die Spezialfälle der Emission in einer Spiegelebene des Kristalls senkrecht zur Oberfläche oder Emission normal zur Oberfläche ist die Symmetrie des detektierten Endzustandes  $|e\rangle$  bekannt und unter Berücksichtigung der Symmetrie des Operators  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  kann auf die Symmetrie von  $|a\rangle$  geschlossen werden.

Ein Endzustand, der durch den Detektor in einer Spiegelebene des Kristalls nachgewiesen wird, hat eine gerade Parität bezüglich der Symmetrieoperationen der Spiegelung. (Das am Ort des Detektors nachgewiesene Photoelektron wird durch eine ebene Welle beschrieben) Für einen  $\vec{A}$ -Vektor senkrecht zur Spiegelebene ist  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  ungerade und für  $\vec{A}$  parallel zur Spiegelebene ist  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  gerade. Das Produkt der Paritäten von Anfangszustand, Endzustand und Dipol-Operator muß gerade sein, damit das Matrixelement nicht null wird. Für  $\vec{A}$  parallel zur Spiegelebene werden somit gerade Anfangszustände nachgewiesen und für  $\vec{A}$  senkrecht dazu ungerade.

Für normale Emission ist der detektierte Endzustand totalsymmetrisch bezüglich der Symmetrioperationen der entsprechenden Kristallrichtung. Totalsymmetrische Anfangszustände können darum auch nur mit  $\vec{A}$ -Vektor-Komponenten senkrecht zur Oberfläche angeregt werden, wenn sie im Photoemissionsexperiment nachweisbar sein sollen. Die obigen Auswahlregeln gelten nur im nicht-relativistischen Fall. Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung müssen relativistische Auswahlregeln angewendet werden /137/.

Zusätzliche Informationen über die Elektronenzustände werden neben den Dispersionsrelationen und den Symmetriebetrachtungen auch aus den Winkelverteilungen der Intensität der Photoemission (ADP's) gewonnen, deren Aufnahme der "Display"-Elektronen-Energieanalysator ermöglicht. Der differentielle Wirkungsquerschnitt wird durch das Übergangsmatrixelement in Gleichung (4.1) bestimmt. Eine realistische Berechnung setzt die Kenntnis der Anfangszustands- und Endzustands-Wellenfunktion sowie des mikroskopischen Verhaltens des elektromagnetischen Feldes ( $\vec{A}$ ) in der Oberfläche voraus.

Die ursprüngliche Fragestellung ist, inwieweit aus den ADP's Eigenschaften der Atom- oder Molekül-Wellenfunktionen der Adsorbate abgeleitet werden können. Die ersten Anregungen dazu gingen von einer einfachen Theorie von Gadzuk /138/ aus, in der die Endzustände als ebene Wellen beschrieben werden. Mit dieser Annahme ist der Wirkungsquerschnitt der Photoemission proportional zum Quadrat des Produktes  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  und der Wellenfunktion des Anfangszustandes in der Impulsdarstellung.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim (\vec{A} \cdot \vec{p})^2 \cdot |\psi(\vec{p})|^2 \quad (4.6)$$

Larsen et al. /19/ haben dieses Modell bei der Chlor-Adsorption

auf Si(111)-(2x1) Spaltflächen angewendet. Der grobe Verlauf der Winkelabhängigkeit der Emission aus den Cl3p Zuständen kann damit beschrieben werden. Für die Wiedergabe von Einzelheiten der Winkelverteilung erweist sich das Modell jedoch als zu stark vereinfacht. Neuere Rechnungen wurden unter Benutzung realistischer Endzustände und mit Berücksichtigung der Streuung der Elektronen für verschiedene Adsorbate auf Metallen durchgeführt (vgl./15,139/ und Referenzen darin). Vergleichbare Rechnungen zur Adsorption auf Halbleitern existieren bisher jedoch nicht.

Für zweidimensional periodische Systeme wie geordnete Adsorbat-Monoschichten auf Einkristall-Oberflächen bietet sich eine weitere Art der Interpretation der ADP's . Einer bestimmten Emissionsrichtung ist mit Gleichung (4.5) ein Wellenvektor  $\vec{k}_n$  zugeordnet. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit der Lokalisation der Photoemission in der Oberflächen-Brillouinzone /92,140/. Für die Systeme Cl/Si(111)-(7x7) und Cl/Ge(111)-(1x1) werden solche Wellenvektor-abhängigen Intensitätsvariationen  $I(\vec{k}_n)$  in den folgenden beiden Kapiteln ebenfalls diskutiert.

## 4.2 Chlor-Adsorption auf Si(111)-(7x7)

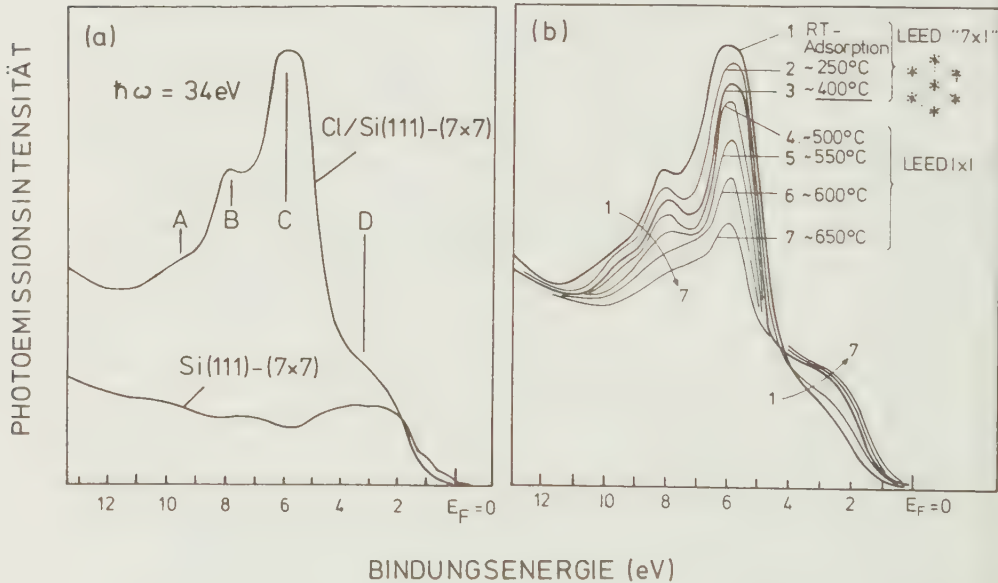
### 4.2.1 Symmetrie der Cl-induzierten Valenzbandzustände

Durch die Chlor-Adsorption wird das Valenzband-Photoemissionsspektrum der Si(111)-(7x7) Oberfläche deutlich verändert (vgl. Abb.4.1(a)). Die Oberflächenzustände der reinen Fläche /92/ im Bindungsenergiebereich  $E_B = 0 - 2$  eV (rel.zu  $E_F$ ) sind nicht mehr zu sehen. Statt dessen treten drei neue Strukturen (A,B,C) mit starker Emission im Bereich  $E_B = 4 - 11$  eV auf, die Struktur D ist stärker ausgeprägt und der Untergrund der gestreuten Sekundärelektronen (sichtbar für  $E_B > 11$  eV) steigt ebenfalls an. In den Rumpfniveau-Photoemissionsspektren wurde eine durch das Tempern nach der Chlor-Belegung verursachte Änderung beobachtet (s.Abb.3.21). Die damit verbundenen Veränderungen in den Valenzband-Photoemissionsspektren sind in Abb.4.1 (b) dargestellt. Der Raumtemperatur-Adsorption und den dabei nachgewiesenen drei verschiedenen Bindungskonfigurationen ( $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3$ ) entspricht das Spektrum (1). Für Spektrum (3) nach dem Tempern auf  $400^\circ\text{C}$  für 5 min wird nur noch eine Bindungskonfiguration ( $\text{SiCl}$ ) in der Rumpfniveau-Photoemission beobachtet. Die Strukturen A, B und C sind zwischen (1) und (3) in der energetischen Lage verschoben und verschmälert sowie in der Intensität reduziert. Weiteres Tempern bei höheren Temperaturen führt zu einer Reduzierung der Intensität von A, B und C ohne eine weitere Verschiebung der Bindungsenergien. Damit verbunden ist das Verschwinden der (7x7) Überstruktureflektre. Es wird nur noch ein (1x1) LEED-Bild mit deutlich erhöhter Untergrund-Intensität beobachtet. Für Temperaturen oberhalb  $400^\circ\text{C}$  setzt Chlor-Desorption ein. Alle nachfolgenden Messungen sind an nach Sättigungsbedeckung getemperten ( $\sim 400^\circ\text{C}$  für 5 min) Oberflächen aufgenommen worden.

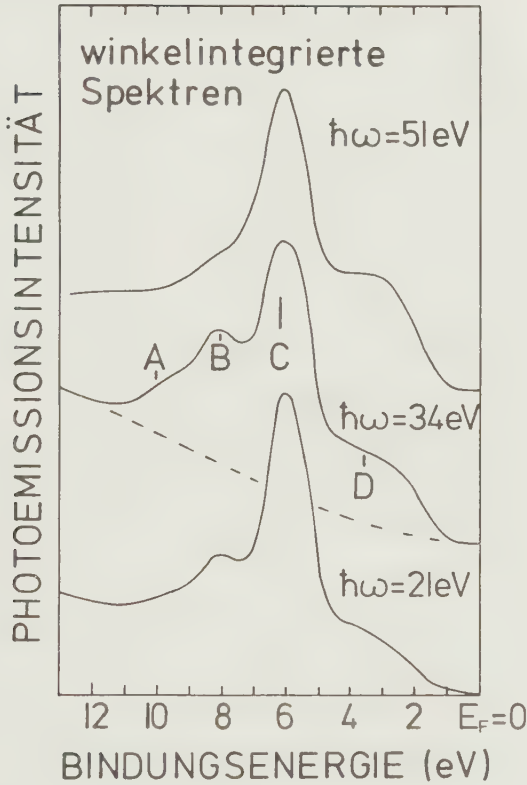
Eine Auswahl von photonenergieabhängigen Energieverteilungskurven ist in Abb.4.2 wiedergegeben. Für  $\hbar\omega = 34$  eV ist die

Intensität der Strukturen A und B relativ zu C am stärksten und der Zustand A hebt sich am deutlichsten vom Sekundärelektronen-Untergrund ab. Die meisten der nachfolgenden Messungen wurden bei dieser Photonenenergie durchgeführt.

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Polarisations-Auswahlregeln werden im folgenden angewendet, um die Symmetrie der Cl3p-induzierten Zustände an der Si(111)-Oberfläche zu

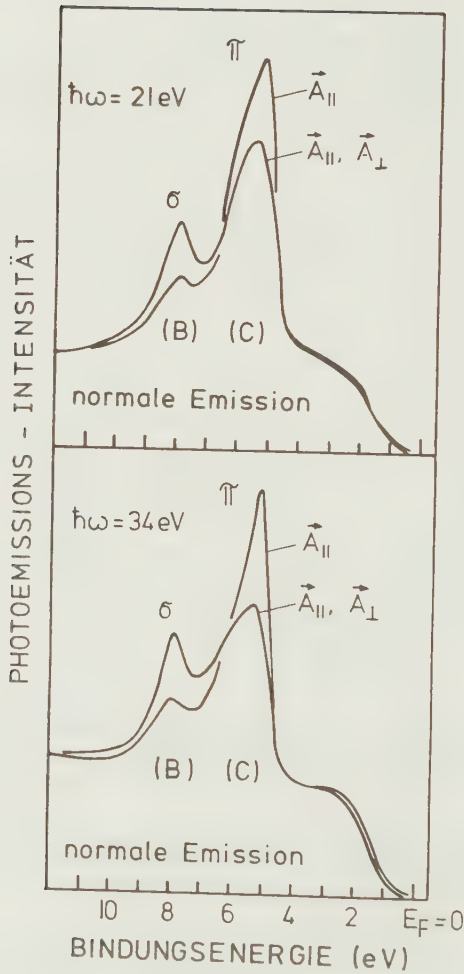


**Abb.4.1 :** (a) winkelintegrierte Energieverteilungskurven der Photoemission im Valenzbandbereich für eine reine und Cl-gesättigte Si(111)-(7x7) Oberfläche.  
(b) Änderung der Energieverteilungskurven nach Tempern für jeweils 5 min auf verschiedenen Temperaturen



**Abb.4.2 :** Photonenenergieabhängige winkelintegrierte Energieverteilungskurven für Cl/Si(111)-(7x7) (getempert).

bestimmen. Abb.4.3 zeigt die polarisationsabhängigen winkelaufgelösten Photoemissionsspektren in normaler Emission für zwei verschiedene Photonenenergien. Wenn es sich um reine zweidimensionale Oberflächenzustände handelt, dürfen diese keine Energiedispersion mit  $\vec{k}_\perp$  aufweisen, die sich in einer Bindungsenergieverschiebung in Abhängigkeit von der Photonenenergie wieder spiegelt /131/. Sowohl für  $\hbar\omega = 21$  eV als auch für  $\hbar\omega = 34$  eV



**Abb.4.3 :** Photoelektronenspektren für Cl/Si(111)-(7x7) in normaler Emission mit verschiedenen Polarisationen des einfallenden Lichts (s-pol.:  $\vec{A}_{||}$  (Einfallswinkel des Lichts =  $38^\circ$ ); gemischt pol.:  $\vec{A}_{||}, \vec{A}_{\perp}$  (Einfallswinkel =  $43^\circ$ )) und zwei Photonenenergien ( $\hbar\omega = 21 \text{ eV}, 34 \text{ eV}$ )

ergeben sich die gleichen Bindungsenergien ( $E_B$ ) für die Strukturen B ( $E_B = 5.2$  eV, rel. zu  $E_F$ ) und C ( $E_B = 7.95$  eV). Aus Abb.4.3 ersieht man, daß die Photoemissionsintensität für B hoch ist mit  $\vec{A}_\perp$ -Komponenten im einfallenden Licht, für C jedoch mit  $\vec{A}_\parallel$ -Komponenten. Mit Anwendung der Auswahlregeln hat der Zustand B  $\sigma(p_z)$ -Symmetrie (totalsymmetrisch bezüglich der Richtung der Oberflächennormalen = z-Richtung). Zustand C ist nicht totalsymmetrisch und wird der Emission aus  $\Pi(p_x, p_y)$ -abgeleiteten Oberflächenzuständen zugeordnet. Für s-Polarisation ( $\vec{A}_\parallel$ ) ist die Emission aus dem  $\sigma$ -Zustand nicht vollständig verschwunden, wie man aufgrund der Auswahlregeln erwartet. Das kann durch die nicht vollständig lineare Polarisation des einfallenden Lichts erklärt werden. Außerdem ist eine Beteiligung von reziproken Gittervektoren der (7x7) Oberflächen-Brillouinzone (OBZ) bei der Ankopplung der Wellenfunktionen an der Oberfläche möglich (vgl. Gleichung 4.4). Dadurch kann Emission aus Zuständen mit  $\vec{k}_\parallel \neq 0$  auch in Normalenrichtung erfolgen.

Der  $\sigma(p_z)$ -Zustand hat am  $\Gamma$ -Punkt der hexagonalen Oberflächen-Brillouinzone (OBZ) (vgl. Abb.4.5), der in normaler Emission detektiert wird, eine um 2,75 eV höhere Bindungsenergie als der  $\Pi(p_x, p_y)$ -Zustand. Für die Adsorption von Chlor auf Si(111) ist die lokale Zustandsdichte im Valenzband an der Oberfläche von einer Reihe von Autoren berechnet worden /36,37,72,113,141-145/. In Abb.4.4 sind die Ergebnisse der Pseudopotential-Rechnungen von Schlüter et al. /113,37,141/ für zwei verschiedene Adsorptionsgeometrien dargestellt. Für die Adsorption des Chlor direkt oberhalb eines Silizium-Atoms der ersten Lage ("on top") sind die Bindungsenergien der  $\sigma(p_z)$  und  $\Pi(p_x, p_y)$  Orbitale deutlich unterschiedlich. Die Bindung an das Substrat über das  $\sigma(p_z)$  Orbital führt zu einer Absenkung von dessen Bindungsenergie relativ zu den  $\Pi(p_x, p_y)$  Orbitalen. Bei einer Adsorption in einem Muldenplatz können  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  nicht mehr energetisch klar getrennt werden. Cluster-Rechnungen von Zhang und Yeh /72/ zeigen

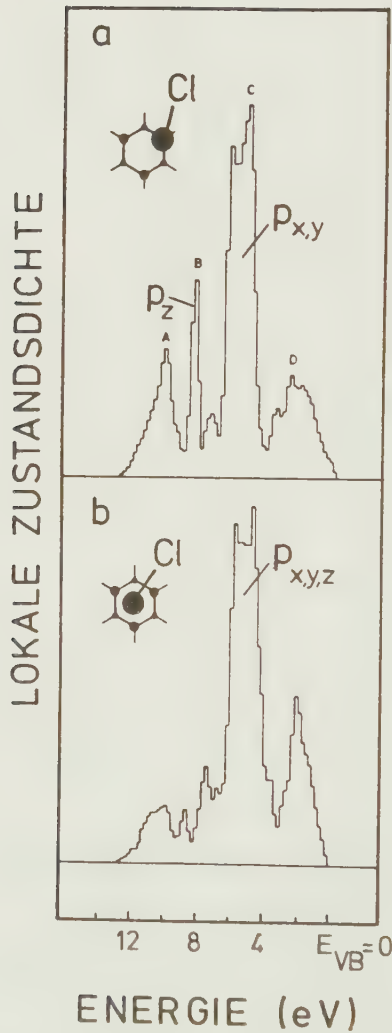
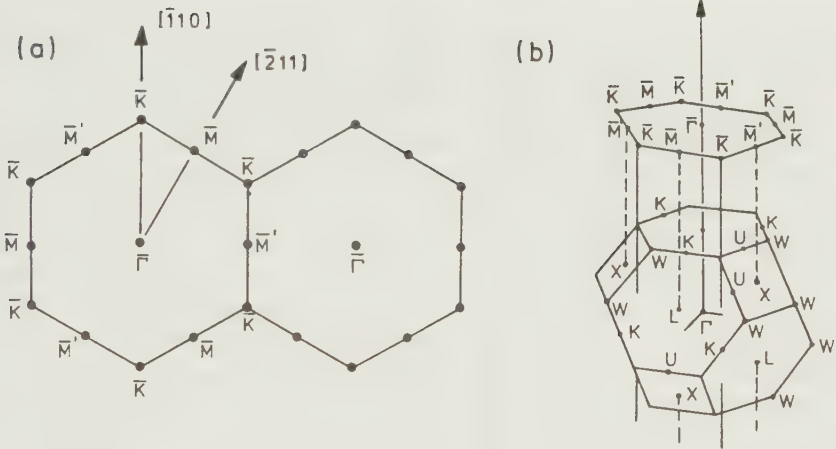


Abb.4.4 : Lokale Oberflächenzustandsdichte (erste Si-Lage und eine Cl-Monolage) für Cl/Si(111) bei zwei verschiedenen Adsorptionsgeometrien(nach Ref./113/):

- (a) Adsorption direkt über Si-Atomen ("on top")
- (b) Adsorption in einem Muldenplatz



$$\Gamma\bar{M} = \frac{2\pi}{a} \cdot (2/3)^{1/2} = \begin{cases} 0.945 \text{ \AA}^{-1} & (\text{Si}) \\ 0.906 \text{ \AA}^{-1} & (\text{Ge}) \end{cases}$$

$$\Gamma\bar{K} = \frac{2\pi}{a} \cdot (8^{1/2}/3) = \begin{cases} 1.091 \text{ \AA}^{-1} & (\text{Si}) \\ 1.047 \text{ \AA}^{-1} & (\text{Ge}) \end{cases}$$

$a$  = kubische Gitterkonstante;  $a^{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$   
 $a^{\text{Ge}} = 5.66 \text{ \AA}$

**Abb.4.5 :** (a) (1x1)Oberflächen Brillouinzone (OBZ) der (111) Fläche  
 (b) Projektion der Volumen-BZ des kubisch-raumzentrierten Gitters auf die (111) Oberflächen-BZ.

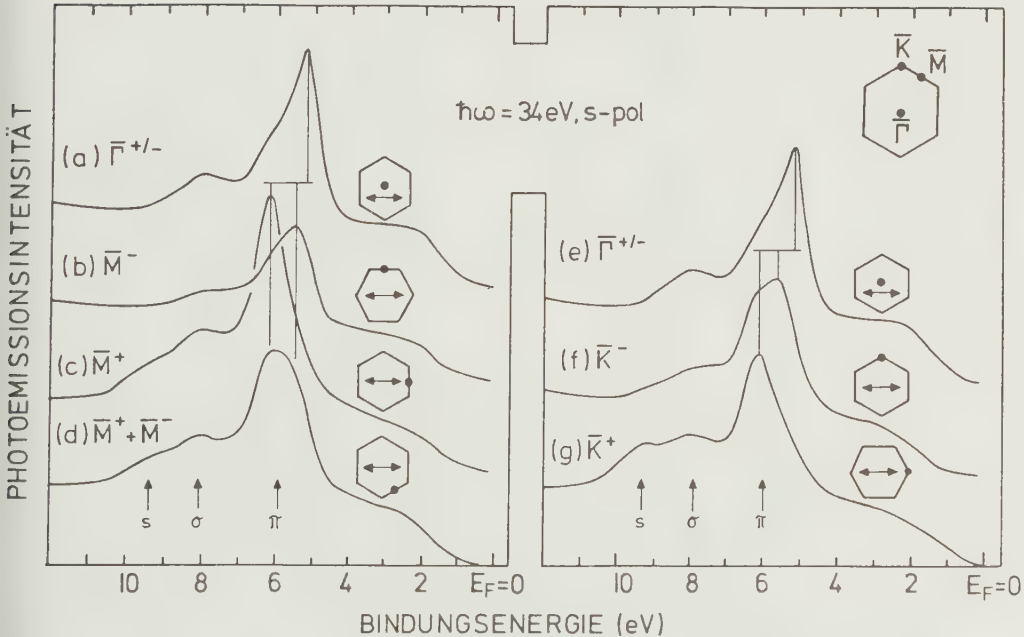
vergleichbare Effekte der verschiedenen Adsorptionsplätze. Unter Zuhilfenahme dieser Rechnungen kann aus den Ergebnissen aus Abb.4.3 auf eine Adsorption in der "on top" Position geschlossen werden. Energie-Minimalisierungs-Rechnungen /87,111/ ergeben in Einklang damit, daß die "on top" Geometrie energetisch bevorzugt ist. Mit SEXAFS ("surface extended x-ray absorption fine structure)-Messungen /86/ wurde an getemperten Cl/Si(111)-(7x7) Oberflächen ebenfalls auf diese Adsorptionsgeometrie geschlossen.

Die zwei  $\Pi$ -Zustände ( $p_x, p_y$ ) können zugleich bezüglich ihres Symmetrieverhaltens bei Spiegelung an Ebenen des Kristalls in Zustände mit gerader Parität ( $\Pi^+$ ) und ungerader Parität ( $\Pi^-$ ) eingeteilt werden. Spiegelebenen, die senkrecht zur (111) Fläche liegen, sind die ( $1\bar{1}0$ ) Flächen des Silizium Kristalls. Die Schnittlinien mit der Oberfläche bilden die  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung im reziproken Oberflächengitter ( $(\bar{2}11)$  Raumrichtungen). In Abb.4.5a ist das zweidimensionale reziproke Gitter und die Lage der hochsymmetrischen Punkte der (1x1) Oberflächen-Brillouinzone (OBZ) dargestellt. Abb.4.5(b) veranschaulicht die Projektion der Volumen-BZ des kubisch-flächenzentrierten Gitters auf die Oberflächen-BZ der (111) Fläche.

Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren für verschiedene Emissionsrichtungen, die den hochsymmetrischen Punkten  $\bar{\Gamma}, \bar{K}, \bar{M}$  für die  $\Pi$  Zustände entsprechen sind in Abb.4.6 gezeigt. Für jedes einzelne Spektrum ist die relative Orientierung der OBZ (Hexagon), der Emissionsrichtung (Punkte auf dem Hexagon) und des  $\vec{A}$ -Vektors (Pfeile) angegeben. Alle Messungen wurden mit s-polarisiertem Licht ( $\vec{A}_\parallel$ ) durchgeführt. Die Orientierung des  $\vec{A}$ -Vektors wurde durch Drehen der Probe um die Normale in zwei um  $30^\circ$  unterschiedliche Positionen erreicht. Spektren mit gleicher Probenstellung ((a,c,d,e und f) bzw. (b und g)) wurden im zweidimensionalen Meßmodus parallel aufgenommen.

Mit dem  $\vec{A}$ -Vektor parallel bzw. senkrecht zur jeweiligen Spiegelebene werden gerade bzw. ungerade Zustände nachgewiesen. Am  $\bar{M}$  Punkt haben  $\Pi^+$  und  $\Pi^-$  nach Abb.4.6 (b,c) unterschiedliche Bindungsenergien. Für  $\bar{\Gamma}$  (Abb.4.6(a)) sind beide Zustände aus Symmetriegründen entartet. Damit ist die Dispersion für  $\Pi^+$ ,  $\Pi^-$  Zustände entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  Richtung unterschiedlich stark (vgl. auch Kapitel 4.2.2). In Abb.4.6(d) ist ein Spektrum für eine Konfiguration gezeigt, in der sowohl Komponenten des  $\vec{A}$ -Vektors parallel als auch

senkrecht zur Spiegelebene, in der gemessen wird, vorhanden sind. Die Emission aus Zuständen beider Symmetrie ist erlaubt. Die Photoemissionsstruktur bei  $E_B = 6$  eV ist deutlich verbreitert und setzt sich aus Beiträgen von beiden Zuständen ( $\Pi^+, \Pi^-$ ) zusammen.



**Abb. 4.6 :** Winkelaufgelöste Photoelektronenspektren für Cl/Si(111)-(7x7). Die Emissionsrichtungen entsprechen den hochsymmetrischen Punkten ( $\bar{\Gamma}, \bar{K}, \bar{M}$ ) der (1x1) Oberflächen-Brillouinzone (OBZ) für die  $\Pi(p_x, p_y)$  Zustände. Die Symmetrie des detektierten Zustands (+, -), die relative Orientierung von Emissionsrichtung (Punkte auf den Hexagons) und  $\vec{A}$ -Vektor (Pfeile) sind für jedes Spektrum angegeben.

Falls nur die nächste-Nachbar-Wechselwirkung der Chlor-Atome zur darunterliegenden ersten Silizium-Lage in Betracht gezogen wird, hat die Oberfläche eine 6-zählige Symmetrie ( $C_{6v}$ ) und die Ebene senkrecht zur Oberfläche, die durch die  $\Gamma\bar{K}$  Richtung ( $(110)$  Raumrichtung) verläuft, ist ebenfalls eine Spiegelebene. Mit dieser Voraussetzung wurden die Auswahlregeln auch auf den  $\bar{K}$  Punkt der OBZ angewendet. Die Resultate sind in Abb.4.4(e)-4.6(g) dargestellt.

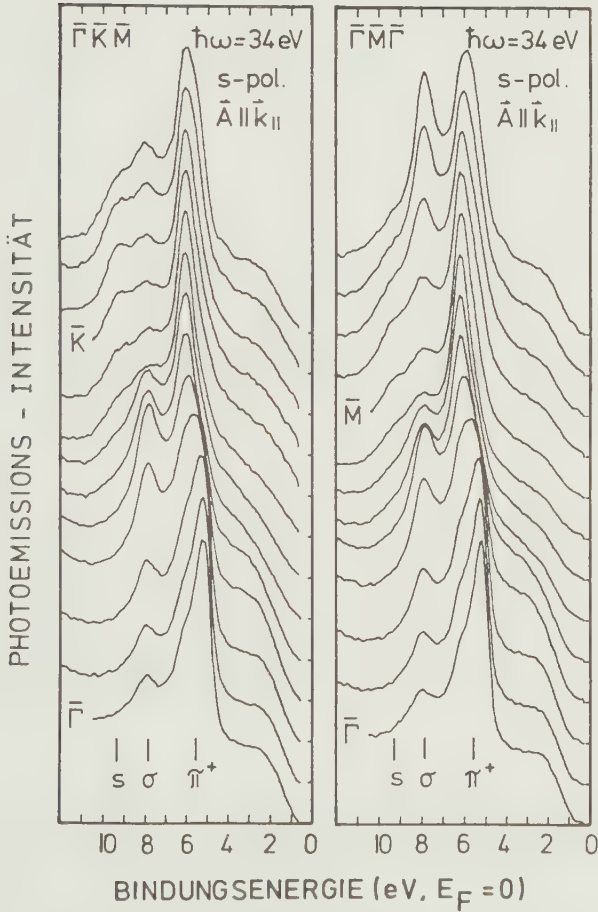
Für die  $\bar{K}^+$ -Konfiguration in Abb.4(g) ist nur ein  $\Pi$  Zustand ( $\Pi^+$ ) zu sehen. Aber in Abb.4(g) sind deutlich zwei  $\Pi$  Zustände mit unterschiedlicher Bindungsenergie gleichzeitig vorhanden, obwohl bei idealer Symmetrie nur derjenige mit ungerader Parität ( $\Pi^-$ ) angeregt werden dürfte. Das läßt darauf schließen, daß die Wechselwirkung zu den nächsten Silizium-Lagen nicht vernachlässigt werden kann. Die Berücksichtigung der vollen Symmetrie des Substrats reduziert die sechszählige Rotationsachse senkrecht zur Oberfläche zu einer dreizähligen ( $C_{3v}$ ). Damit ist die Ebene durch  $\Gamma\bar{K}$  keine Spiegelebene mehr und die Auswahlregeln sind nicht mehr streng auf diese Richtung anwendbar.

Bei einer Bindungsenergie von 9.45 eV ist in einigen Spektren der Abb.4.6 noch eine zusätzliche, mit 's' bezeichnete Struktur zu sehen. Eine Charakterisierung dieses Zustands erfolgt im Zusammenhang mit der Interpretation der Energiedispersionen.

#### 4.2.2 Zweidimensionale Energiedispersionen

In Abb.4.7 sind zwei ausgewählte Serien von winkelaufgelösten Photoelektronenspektren für  $\hbar\omega = 34$  eV und verschiedene Polarwinkel  $\Theta$  bei jeweils festem Azimutalwinkel  $\phi$  abgebildet.

# WINKELAUFGELÖSTE SPEKTREN



**Abb.4.7** Winkelaufgelöste Photoelektronenspektren in den azimuthalen Richtungen  $\bar{\Gamma} \bar{K} \bar{M}$  und  $\bar{\Gamma} \bar{M} \bar{\Gamma}$ . Die Spektren (Originaldaten) sind in Polarwinkelschritten von  $\Delta\theta = 3^\circ$  gezeichnet.

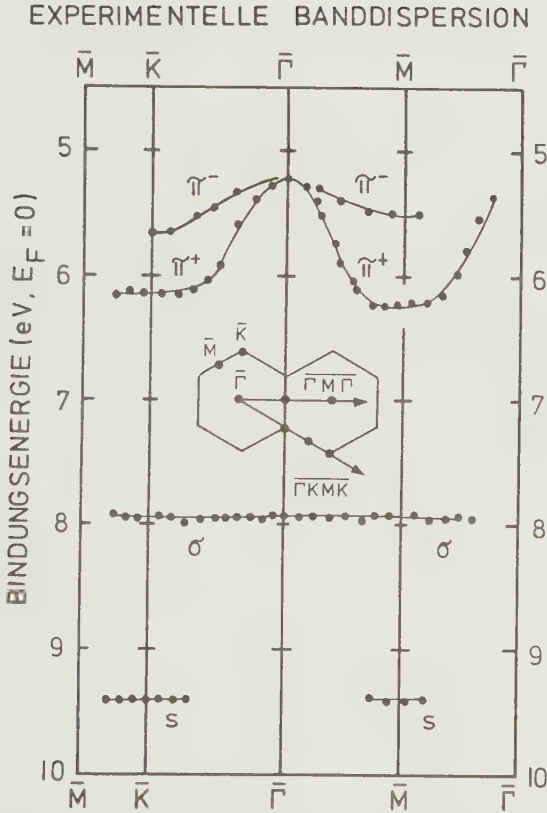
$\phi$  wurde so gewählt, daß die Impulskomponenten  $\vec{k}_n$  in den Richtungen  $\Gamma \bar{M} \Gamma$  bzw.  $\Gamma \bar{K} \bar{M}$  der OBZ lagen. Die eingestellte Polarisierung erlaubt in den beiden gezeigten Spektren-Serien nur Emission aus geraden  $\Pi^+$  Bändern. Die Winkelauflösung des Spektrometers beträgt ca.  $\pm 1.8^\circ$ . Durch Differentiation von Gleichung (4.5) läßt sich daraus die durch die endliche Winkelauflösung bedingte  $\vec{k}_n$ -Unschärfe ( $\Delta k_n$ ) errechnen:

$$\Delta k_n = \left[ \frac{2m_0}{\hbar^2} \right]^{1/2} \cdot (E_{kin})^{1/2} \cdot \cos \theta \cdot \Delta \theta \quad (4.7)$$

Je nach kinetischer Energie und Polarwinkel der Emission ergeben sich Werte von  $\Delta k_n = \pm (0.05 - 0.085) \text{ \AA}^{-1}$ . Die zu vergleichenden Werte der Oberflächen-Brillouinzone-Ränder sind in Abb.4.5 angegeben und liegen bei etwa  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Die durch die Ungenauigkeit der Energiebestimmung (kleiner als 0.1 eV) bedingte Ungenauigkeit der  $\vec{k}_n$ -Bestimmung ist deutlich kleiner ( $< 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Die abgebildeten Spektren zeigen dispersionslose  $\sigma$  und  $s$  Zustände. Die  $\Pi$  Bänder weisen jedoch von  $\Gamma$  nach  $\bar{M}$  bzw.  $\bar{K}$  eine Dispersion zu niedrigeren Bindungsenergien auf. In Abb.4.8 sind die Ergebnisse der Auswertung der Spektren zusammengefaßt. Die Dispersion des  $\Pi^+$  Bandes beträgt  $\Delta E^+ = 1000 \text{ meV}$  (900 meV) entlang  $\Gamma\bar{M}$  ( $\Gamma\bar{K}$ ), die des  $\Pi^-$  Bandes  $\Delta E^- = 320 \text{ meV}$  (450 meV) entlang  $\Gamma\bar{M}$  ( $\Gamma\bar{K}$ ).

Um die experimentellen Resultate und Bandstrukturechnungen vergleichen zu können, müssen die Bindungsenergien auf das Valenzband-Maximum ( $E_{VB}$ ) und nicht die Fermienergie ( $E_F$ ) als Referenzenergie bezogen werden. Für die reine Si(111)-(7x7) Oberfläche beträgt der Abstand  $E_F - E_{VB} = 630 \text{ meV}/33/$ . Die Veränderung der Bandverbiegung an der Oberfläche durch die Chlor-Adsorption und somit die Änderung von  $E_F - E_{VB}$  wurde mit der Verschiebung der Si2p Volumen-Rumpfniveaulinie (relativ zu  $E_F$ ) experimentell



**Abb.4.8 :** Experimentelle Energiedispersionen der Chlor-induzierten Zustände für Cl/Si(111)-(7x7) (Referenzenergie = Fermienergie)

bestimmt. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von  $\hbar\omega = 110$  meV im volumenempfindlichen Bereich für die Rumpfniveau-Photoemission durchgeführt und lieferte als Ergebnis eine Änderung der Bandverbiegung von 110 meV. Für Cl/Si(111)-(7x7) erhält man  $E_F - E_{VB} = 740$  meV. Die Bindungsenergien der Chlor-induzierten Bänder an den hochsymmetrischen Punkten der (1x1) OBZ sind in Tabelle 4.1a aufgeführt (relativ zu  $E_{VB}$ ).

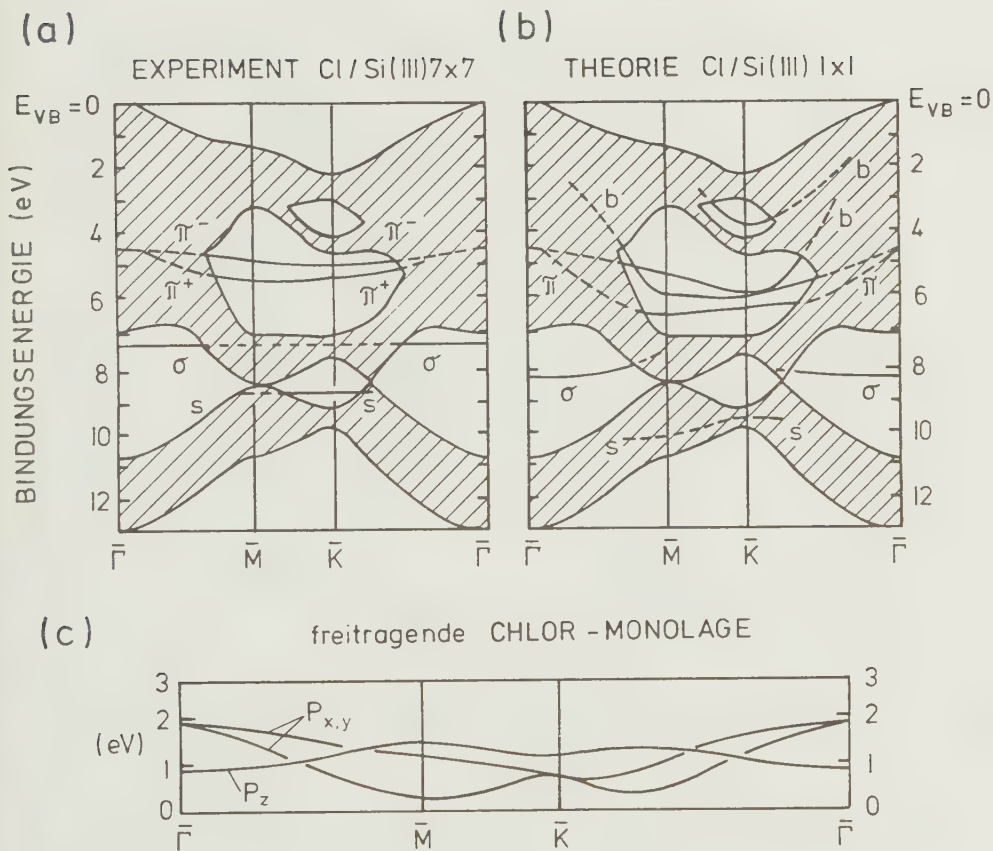
|     |                           | $\Gamma$ | $\bar{M}$ | $\bar{K}$ |      |
|-----|---------------------------|----------|-----------|-----------|------|
| (a) | $\Pi^-$                   | 4.46     | 4.78      | 4.91      |      |
|     | Cl/Si(111)-(7x7)          | $\Pi^+$  | 4.46      | 5.46      | 5.36 |
|     | eigene Messung            | $\sigma$ | 7.21      | 7.21      | 7.21 |
|     |                           | s        | -         | 8.7       | 8.7  |
| (b) | $\Pi^-$                   | 4.6      | 5.2       | 5.8       |      |
|     | Cl/Si(111)-(1x1)          | $\Pi^+$  | 4.6       | 6.45      | 6.25 |
|     | Theorie(nach Ref./19/)    | $\sigma$ | 8.25      | -         | -    |
|     |                           | s        | -         | 10.0      | 9.6  |
|     |                           | b        | -         | 5.8       | 5.95 |
| (c) | $\Pi^-$                   |          | (5.55)    |           |      |
|     | $\Pi^+$                   | 4.4      | (5.9)     | 5.7       |      |
|     | Cl/Si(111)-(1x1)          | $\sigma$ | 7.6       | -         | -    |
|     | Experiment(nach Ref./19/) | s        | -         | 9.4       | 9.1  |
|     |                           | b        | -         | 4.95      | -    |

**Tab.4.1 :** Bindungsenergien der Chlor-induzierten Bänder an hochsymmetrischen Punkten der (1x1) Oberflächen-Brillouinzone (Referenzenergie = Valenzbandoberkante) :

(a) Cl/Si(111)-(7x7), eigene Messung (Energieungenauigkeit=  $\pm 0.05$ )

(b) Cl/Si(111)-(1x1), Theorie nach Ref./19/

(c) Cl/Si(111)-(1x1), Experiment nach Ref./19/

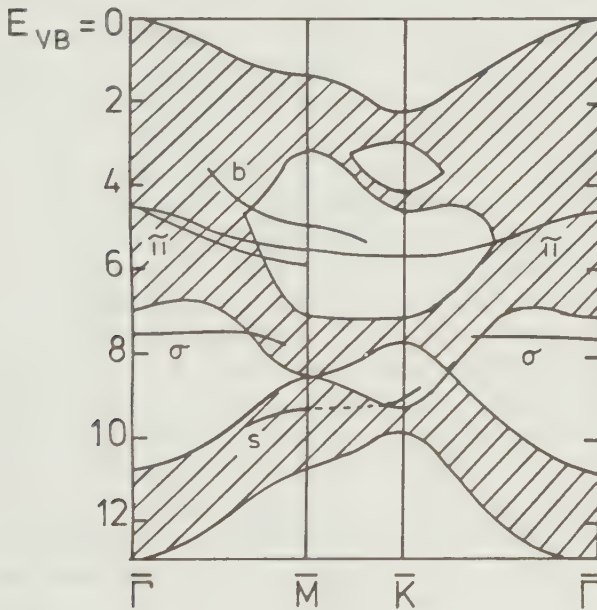


**Abb.4.9 :** Vergleich experimenteller und theoretischer Oberflächen-Bandstrukturen:

- (a) experimentelle Resultate für Cl/Si(111)-(7x7)
- (b) theoretische Ergebnisse einer selbstkonsistenten Pseudopotential Rechnung von Schlüter et al./19,146,147/
- (c) LCAO Rechnung für eine freitragende Chlor-Monolage von Batra und Chen /148/.

In Abb.4.9 sind die experimentellen Ergebnisse Berechnungen der Chlor-induzierten Energiebänder gegenübergestellt. Abb.4.9(b) zeigt die Resultate von selbstkonsistenten Pseudopotential-Rechnungen von Schlüter et al./19,146,147/. Um den Effekt der direkten Cl-Cl Wechselwirkung auf die Ausbildung der Energiebänder zu verdeutlichen, wurde in Abb.4.9(c) die von Batra und Chen /148/ mit der LCAO-Methode berechnete Dispersion für eine freitragende Chlor-Monoschicht hinzugefügt. Für die Monolage zeigt sich nur ein  $p_z$ -Band. Bei Einschalten der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung spaltet dieses auf in zwei bindende  $Cl(p_z)$ -abgeleitete Bänder mit gegenüber den  $\Pi(p_x, p_y)$  Zuständen höherer Bindungsenergie. Das  $\sigma$  Band hat hauptsächlich  $Cl(p_z)$ - $Si(p_z)$  Charakter und das s Band  $Cl(p_z)$ - $Si(s)$  Charakter/19/. Beide werden im Photoemissionsexperiment beobachtet. In Abb.4.9 a,b ist schraffiert die projizierte Silizium-Bandstruktur eingezeichnet. Ein  $\vec{k}_\parallel$ -Vektor stellt die Projektion verschiedener  $\vec{k}$ -Vektoren mit unterschiedlichen  $\vec{k}_\perp$  dar (vgl. Abb.4.5), denen jeweils verschiedene Energieeigenwerte der Volumen-Bandstruktur zugeordnet sind. Aus diesem Grund ergeben sich für ein bestimmtes  $\vec{k}_\parallel$  ausgedehnte Energiebereiche in der projizierten Bandstruktur. Die gemessenen Bindungsenergien der  $\sigma$  und s Zustände sind deutlich kleiner als in der Theorie. Das hat zur Folge, daß der s Zustand nicht mehr in allen Bereichen mit den projizierten Silizium-Volumenbändern überlappt, sondern am  $\bar{K}$ -Punkt in eine Energielücke fällt. Schlüter et al./19/ stellen fest, daß eine geeignete Veränderung der Pseudopotentiale in den Rechnungen zu einer Verringerung der  $\sigma$ - $\Pi$  bzw.  $\sigma$ -s Aufspaltung und zu einer Anpassung an das Experiment führen können. Die Chlor-Adsorption auf  $Si(111)-(2 \times 1)$  Spaltflächen ist von Larsen et al./19/ ebenfalls mit winkelaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie untersucht worden. Auf dieser Fläche bildet sich nach der Adsorption eine  $(1 \times 1)$  Struktur aus. Im Gegensatz dazu bleibt auf  $Si(111)-(7 \times 7)$  die Periodizität der Überstruktur erhalten. Die Rekonstruktion wird jedoch verändert und führt zu den in Abb.3.22 dargestellten Modifikationen des LEED-Bildes. Die Bandstruktur für Chlor auf  $Si(111)-(2 \times 1)$  ist

# EXPERIMENT Cl/Si(111) - (1x1)



**Abb.4.10 :** Experimentelle Oberflächen-Bandstruktur für Chlor-Adsorption auf einer Si(111)-(2x1) Spaltfläche nach Larsen et al. /19/.

in Abb.4.10 wiedergegeben. Die entsprechenden Bindungsenergien sind in Tab.4.1c aufgeführt. Bei dem Experiment von Larsen et al. konnten aufgrund der verwendeten Polarisation nur  $\pi^+$  Zustände detektiert werden. Die eingezeichneten  $\pi$ -Bänder entlang  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  müssen dem gleichen Band zugeordnet werden und zeigen somit die Schwankungsbreiten in dem damaligen Experiment, die deutlich höher lagen, als bei den eigenen Messungen. In Abb.4.10 fällt wie in Abb.4.9(a) das s-Band am  $\bar{K}$ -Punkt jedoch ebenfalls in eine Energielücke der projizierten Silizium-Bänder.

Der Effekt der Wechselwirkung mit dem Substrat auf die Dispersion der  $\Pi$ -Bänder ist deutlich am  $\bar{K}$ -Punkt zu sehen. Für die freitragende Chlor-Monolage sind  $\Pi^+$  und  $\Pi^-$  am  $\bar{K}$ -Punkt entartet /148, 149/. Die gemessene Aufspaltung von 450 meV ist eine Folge der Substrat-Wechselwirkung, die auch die Anwendbarkeit der Auswahlregeln auf die  $\Gamma\bar{K}$  Richtung einschränkt (vgl. Kapitel 4.2.1). Die Oberflächen-Normale ist nur noch eine dreizählige Symmetrieachse und die sechs äquivalenten Punkte der reinen zweidimensionalen OBZ spalten auf in zwei Sätze von je drei gleichwertigen Punkten  $\bar{M}$  und  $\bar{M}'$ . Reine zweidimensionale Zustände haben jedoch für  $\bar{M}$  und  $\bar{M}'$  die gleiche Dispersion aufgrund der Zeitumkehrsymmetrie /150/. Die beobachtete Dispersion der  $\Pi$  Bänder ist die gleiche für  $\Gamma\bar{M}$  und  $\Gamma\bar{M}'$ . Es handelt sich für  $\bar{M}, \bar{M}'$  um reine zweidimensionale Zustände in der Bandlücke der projizierten Silizium-Bänder.

Die theoretischen Berechnungen von Schlüter et al. sagen für die ideale (1x1) Struktur einen weiteren Cl-induzierten Zustand (b) voraus, der durch die Modifikation der Bindungen der ersten Silizium-Lage zu den darunterliegenden ("back bonds") entsteht. Ein Hinweis auf eine solche Struktur ist in unseren Spektren nicht zu beobachten.

Die obigen Resultate zeigen, daß die Dispersion der Cl-induzierten Bänder gut mit einer OBZ mit (1x1) Symmetrie beschrieben werden kann. Das setzt die Existenz großer Bereiche mit idealer (1x1) Struktur für die nach Chlor-Adsorption entstehende Modifikation der (7x7) Struktur ("7x1") voraus. Die gemessene Banddispersion unterstützt daher die Interpretation des ("7x1") LEED-Bildes von McRae und Caldwell /121/ durch Dreiecksbereiche von der Größe der halben (7x7) Einheitszelle mit idealer (1x1) Geometrie. Die Chlor-Adsorption hebt die Rekonstruktion der Oberfläche auf den Dreiecksbereichen auf. An den Abgrenzungen dieser Flächen

voneinander, die durch fehlende Atome charakterisiert sind /117-119/ ist die ideale Volumenstruktur nach wie vor gestört. Auf diese Weise bleibt die (7x7) Periodizität der Einheitszelle erhalten.

#### 4.2.3 Winkelverteilung der Photoemission

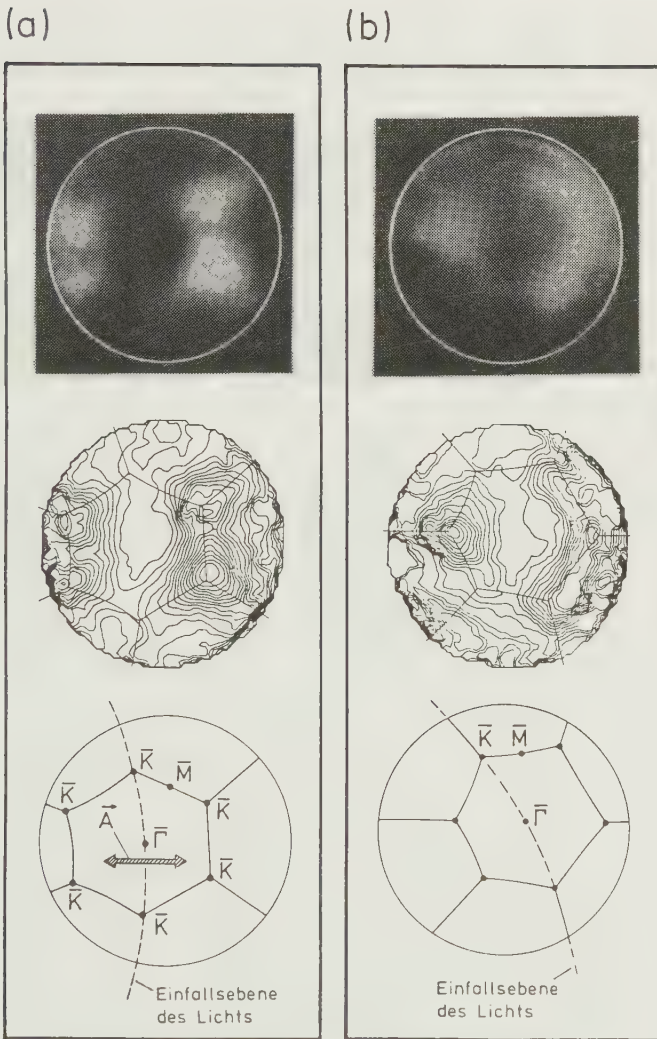
Für Adsorbate auf Oberflächen ist die Winkelverteilung der Photoemission größtenteils im Rahmen der Näherung lokalisierter Orbitale oder für Oberflächen-Cluster von begrenzter Größe berechnet und interpretiert worden (/151,15,139/ und Ref.darin). Bei Bedeckungen einer vollen Monolage beeinflusst jedoch auch der Energiebandcharakter der Adsorbatzustände die gemessenen Intensitätsprofile /152/. Die Photoemission aus den bindenden  $\sigma$  und  $s$  Zuständen wurde in Hinblick auf Effekte untersucht, die sich aus deren Bandcharakter ergeben.

Schon in Abb.4.7 sind deutlich unterschiedliche Polarwinkelabhängigkeiten der Photoemissionsintensitäten des  $\sigma$  und  $s$  Zustandes zu sehen. Abb.4.11 und 4.12 zeigen zweidimensionale Winkelverteilungsbilder (ADP's = angular distribution pictures) der Photoemission für die beiden Strukturen bei einer Photonenenergie von  $\hbar\omega = 34$  eV innerhalb des Akzeptanzkonus des Energieanalysators. Die Intensitätsverteilungen auf dem Phosphorschirm hinter den Mikrokanalplatten sind jeweils als Photographien des Video-Monitor Bildes (helle Bereiche entsprechen hoher Intensität) und als Höhenlinienbild wiedergegeben. Zusätzlich ist zu jedem ADP die Projektion der OBZ auf den Phosphorschirm über die Parallelkomponente ( $\vec{k}_{||}$ ) des Photoelektronenimpulses dargestellt. Zwei verschiedene Kristallstellungen und somit zwei verschiedene Polarisierungen des Lichts ( $\vec{A}_{||}$  in Abb.4.11(a), 4.12 (a) und

$\vec{A}_n + \vec{A}_1, \vec{A}$  schräg zur Oberfläche in Abb.4.11(b), 4.12(b)) wurden gewählt. Die ADP's sind für eine feste kinetische Energie aufgenommen, die dem Emissionsmaximum der Zustände entspricht. Da beide Zustände nicht dispergieren, ist gewährleistet, daß für alle Winkel das Intensitätsmaximum der Struktur gemessen wird. Eine Überlagerung mit weiteren dispergierenden Chlor-induzierten Strukturen ergibt sich aufgrund der gemessenen Oberflächen-Bandstruktur nicht. Für die  $\Pi$ -Zustände ergäbe sich bei gleicher Aufnahmetechnik eine Überlagerung von  $\Pi^+$  und  $\Pi^-$  mit unterschiedlichen Beiträgen in den verschiedenen Emissionswinkeln ohne die Möglichkeit einer klaren Trennung.

In Abb.4.11(a) sind Intensitätsmaxima für den s Zustand am Zonenrand der OBZ, speziell an vier der sechs  $\bar{K}$  Punkte zu sehen. In der Einfallsebene wird keine Emission nachgewiesen. Die Messung der ADP's erfolgt bei fester Orientierung der Probe relativ zum einfallenden Licht. Das Produkt  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  im Matrixelement ändert sich für jede Emissionsrichtung und die ADP's sind stark von Polarisierungseffekten beeinflusst. In der Konfiguration mit s-polarisiertem Licht ( $\vec{A}_n$ ) in Abb.4.11(a) und 4.12(a) ist die Emission aus  $\sigma$  bzw. s Zuständen aufgrund der Auswahlregeln in der Einfallsebene verboten. Demzufolge ist die Emission an den  $\bar{K}$  Punkten in der Einfallsebene in Abb.4.11(a) unterdrückt. Für eine andere azimutale Orientierung der Probe und einem schräg zur Oberfläche liegenden  $\vec{A}$  Vektor ( $\vec{A}_n + \vec{A}_1$ ) ist ebenfalls nur Photoemission an den  $\bar{K}$  Punkten zu sehen.

Die ADP's der Photoemission aus dem  $\sigma$  Zustand zeigen ein deutlich anderes Verhalten. Hier ist die Intensität am Zonenrand abgeschwächt und Maxima liegen in der Mitte der OBZ's im periodischen Zonen-schema. In Abb.4.12(a) ist jedoch wiederum Emission in der Einfallsebene und speziell am  $\Gamma$  Punkt nicht erlaubt. Für die gemischte Polarisierung in Abb.4.12(b) trifft diese Aus-



**Abb.4.11 :** Winkelverteilung der Photoemission (ADP) für den  $s(\text{Cl}(p_z)\text{-Si}(s))$ -Zustand als Fotografien des Video-Monitor-Bildes und als Höhenlinienbild zusammen mit der Projektion der QBZ mit zwei verschiedenen Polarisationen ((a): $A_{\parallel}$ , (b): $A_{\parallel} + A_{\perp}$ ,  $\vec{A}$  schräg zur Oberfläche)

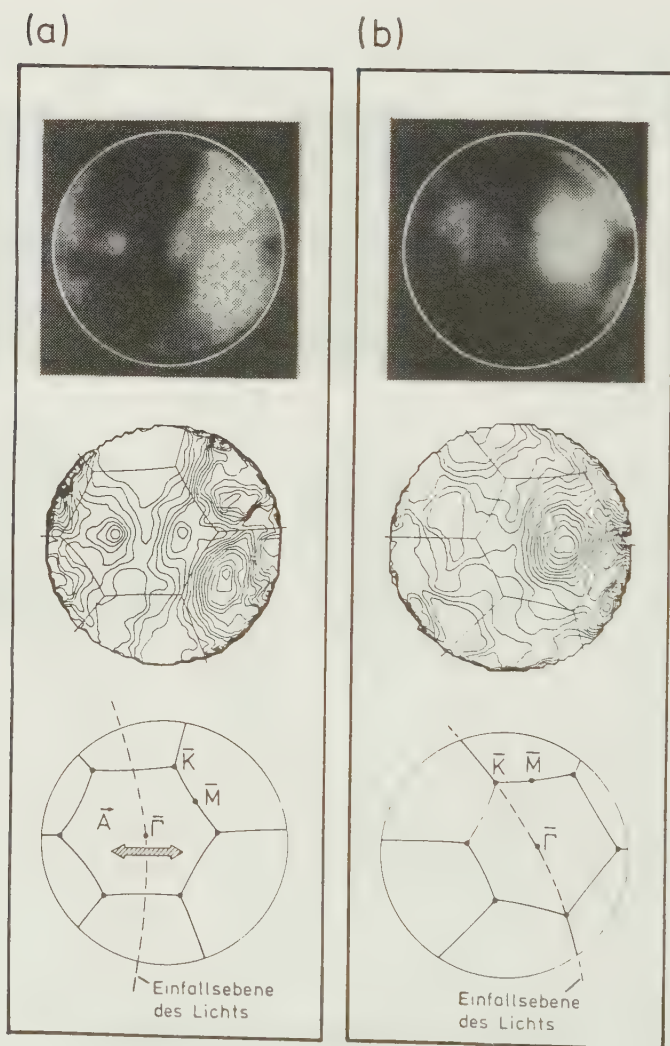


Abb.4.12 : Winkelverteilung der Photoemission (ADP) für den  $\sigma(\text{Cl}(p_z)\text{-Si}(p_z))$ -Zustand als Photo des Video-Monitor Bildes und als Höhenlinienbild zusammen mit der Projektion der OBZ mit zwei verschiedenen Polarisationen ((a):  $\vec{A}_n$ , (b):  $\vec{A}_n + \vec{A}_1, \vec{A}$  schräg zur Oberfläche)

wahlregel nicht mehr zu und das Maximum der Emission liegt im Zentrum der ersten OBZ. In beiden Fällen sind die Intensitätsstrukturen der ADP's mit der Lage der OBZ korreliert. Die Emission aus dem  $\sigma$  Zustand ist am stärksten in der Mitte der OBZ und die aus dem s Zustand am Zonenrand, speziell an den  $\bar{K}$  Punkten, falls nicht Auswahlregeln und Polarisierungseffekte die Emission verbieten oder reduzieren. Für die Interpretation dieser Photoemissions-Intensitäten wird nun die Lage des  $\sigma$  - und s-Bandes in der Oberflächen-Brillouinzone relativ zur projizierten Volumen-Bandstruktur in Abb.4.9 betrachtet. Die Photoemissions-Intensität ist am höchsten für  $\vec{k}_\parallel$ -Vektoren der OBZ bei denen die beiden Zustände als reine zweidimensionale Oberflächenzustände in Energielücken der projizierten Volumen-Bänder existieren. Eine Abschwächung der Intensität erfolgt, falls es sich um Oberflächen-Resonanzen mit Überlapp zu projizierten Volumen-Bändern handelt.

Als Oberflächen-Resonanzen können die Cl-induzierten Zustände mit Silizium-Volumenbändern geeigneter Symmetrie hybridisieren. Rechnungen für eine Reihe von geordneten Adsorbatschichten auf Metalloberflächen /153,154/ zeigen eine Verbreiterung des Adsorbatsniveaus bei Hybridisierung mit den dreidimensionalen Substrat-Bändern. In Abb.4.13 ist dieser Effekt schematisch dargestellt. In neueren Untersuchungen von DiDio et al. /155/ zeigen sich für das System S/Fe(100)  $\vec{k}_\parallel$ -abhängige Energieniveaubreiten der elektronischen Zustände des Schwefels in den Photoemissionsspektren bei Überlapp mit der projizierten Eisen-Bandstruktur. Zusammen mit der Verbreiterung tritt eine Reduktion der Intensität im Maximum der Struktur auf. Dieser Effekt kann die Intensitätsvariationen in den gemessenen ADP's erklären. Aus Abb.4.7 ist zu sehen, daß die Strukturen in den Photoemissionsspektren typischerweise 1 - 1.5 eV breit und gegenseitig überlagert sind. Als Folge kann eine Änderung der Halbwertsbreiten für verschiedene Emissionsrichtungen aufgrund der Hybridisierung nicht ermittelt werden.

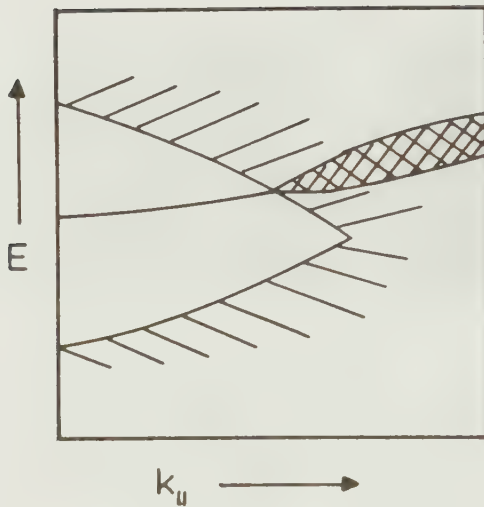


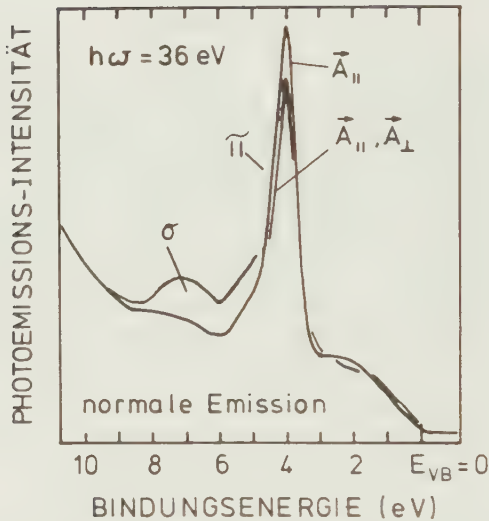
Abb.4.13 : Schematische Darstellung der Verbreiterung von Oberflächen-Energiebändern durch die Hybridisierung mit Volumenzuständen. (Einfach schraffiert: projizierte Volumenbänder; doppelt schraffiert: Verbreiterung des Oberflächenzustandes aufgrund der Hybridisierung)

#### 4.3 Chlor-Adsorption auf Ge(111)-c(2x8)

Die Adsorption von Chlor auf der thermodynamisch stabilen Ge(111)-c(2x8) Oberfläche zeigt einige Unterschiede im Vergleich zur Adsorption auf Si(111)-(7x7). Schon bei Raumtemperatur (RT) tritt nur eine Bindungskonfiguration auf (vgl. Kapitel 3.3). Die Rekonstruktion der Oberfläche wird aufgehoben und ein einfaches (1x1) LEED-Bild entsteht (s. Abb. 3.11). Das Adsorptionssystem ist stabil bis zu Proben Temperaturen von ca. 350°C. Nach der Abkühlung auf RT konnte keine Veränderung der Rumpfniveau- und Valenzband-Photoelektronenspektren festgestellt werden. Die Auswertung der Valenzband-Photoemission erfolgt in gleicher Weise wie für Cl/Si(111)-(7x7).

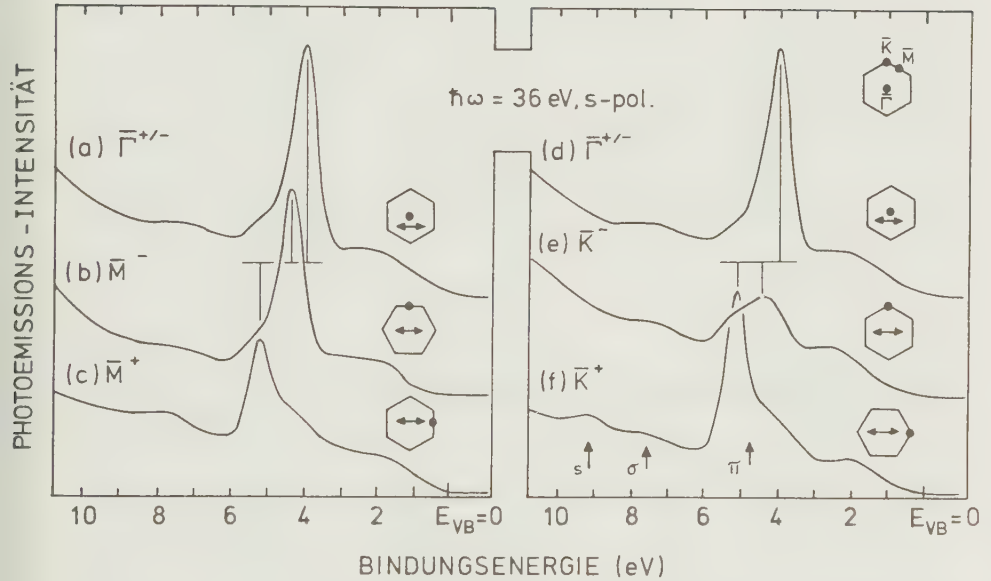
##### 4.3.1 Symmetrie der Cl-induzierten Valenzbandzustände

Die in Abb. 4.14 dargestellte Polarisationsabhängigkeit der Photoemission in Normalenrichtung ermöglicht die Identifikation der Cl-induzierten  $\sigma(p_z)$  Zustände. Bei der Anregung mit gemischt polarisiertem Licht ( $\vec{A}_n, \vec{A}_\perp$ ) zeigt sich für diese eine erhöhte Intensität im Vergleich zur Anregung mit reinem s-polarisiertem Licht ( $\vec{A}_n$ ). Die energetische Aufspaltung von  $\sigma(p_z)$  und  $\pi(p_x, p_y)$  Zuständen am  $\Gamma$  Punkt ( $\Delta E_B = 3.6$  eV) ist größer als auf Si(111)-(7x7) ( $\Delta E_B = 2.75$  eV). Durch einen Vergleich mit den Oberflächen-Zustandsdichte-Rechnungen /113, 72/ kann aus dieser Aufspaltung wiederum die "on top"-Position der Adsorption in Abgrenzung zur Muldenplatz-Adsorption identifiziert werden. SEXAFS-Messungen /86/ und Energie-Minimalisierungs-Rechnungen /87/ liefern damit übereinstimmende Resultate.



**Abb.4.14 :** Photoelektronenspektren für Cl/Ge(111)-(1x1) in normaler Emission mit verschiedenen Polarisationen des einfallenden Lichts (s-pol.:  $\vec{A}_{||}$ , gemischt pol.:  $\vec{A}_{||}$ ,  $\vec{A}_{\perp}$ )

Die an diesem Adsorptionssystem schon früher durchgeführten winkelintegrierten Photoemissionsmessungen /113,37/ zeigten keine eindeutige Polarisationsabhängigkeit der Strukturen im Bereich von 6 - 8 eV Bindungsenergie. Aus diesem Ergebnis schlossen die Autoren, daß die  $\sigma(p_z)$  Zustände energetisch den  $\Pi(p_x, p_y)$  überlagert sind und die Adsorption des Chlor auf Ge(111) in einem Muldenplatz erfolgt. Der Nachteil dieser Messungen liegt jedoch darin, daß sich bei der Winkelintegration die Auswahlregeln nicht ohne zusätzliche Annahmen über die Symmetrie des Endzustands anwenden lassen /37,156/. Für die obigen winkelaufgelösten Messungen ist hingegen die Symmetrie des Endzustands durch die Emission in Normalenrichtung eindeutig festgelegt.



**Abb. 4.15 :** Winkelaufgelöste Photoelektronenspektren für Cl/Ge(111)-(1x1). Die Emissionsrichtungen entsprechen den hochsymmetrischen Punkten ( $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{K}$ ,  $\bar{M}$ ) der  $(1 \times 1)$  Oberflächen-Brillouinzone für die  $\pi$  Zustände. Die Symmetrie des detektierten Zustands (+, -) und die relative Orientierung von Emissionsrichtung (Punkte auf den Hexagons) und  $\vec{k}$ -Vektor (Pfeile) sind für jedes Spektrum angegeben.

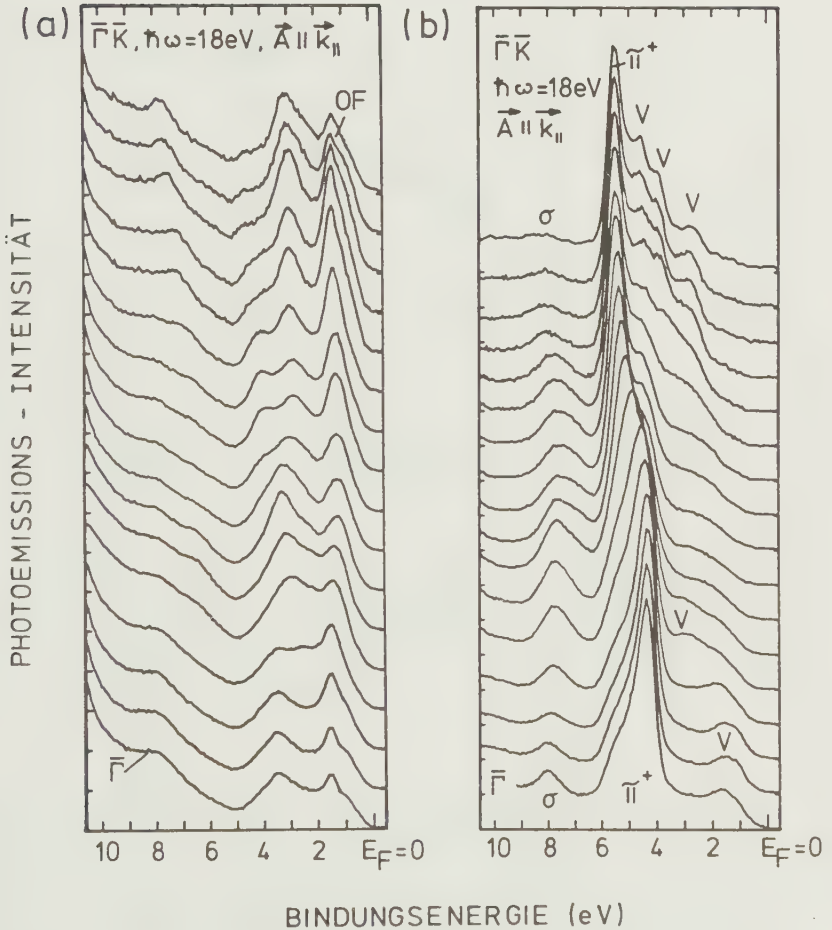
Die  $\Pi$  Zustände verschiedener Parität ( $\Pi^+$ ,  $\Pi^-$ ) werden mit reiner s-Polarisation ( $\vec{A}_n$ ) und unterschiedlichen azimutalen Orientierungen des  $\vec{A}$ -Vektors in der Kristalloberfläche selektiv angeregt. Die Ergebnisse sind (analog zu Abb.4.6 für Cl/Si(111)-(7x7) in Abb.4.15 wiedergegeben. Sowohl entlang  $\Gamma\bar{M}$  als auch entlang  $\Gamma\bar{K}$  ergeben sich unterschiedlich starke Dispersionen der  $\Pi^{+/-}$  Bänder. In der  $\bar{K}$ -Konfiguration (Abb.4.15(e)) ist ähnlich wie im Spektrum Abb.4.6(f) Emission aus zwei  $\Pi$  Zuständen zu sehen. Das kann wiederum mit der begrenzten Anwendbarkeit der Auswahlregeln in der  $\Gamma\bar{K}$  Richtung erklärt werden, die auch Emission aus  $\Pi^+$  Zuständen ermöglicht. Dieser Effekt ist wie für Cl/Si(111)-(7x7) auf eine Symmetrieeinminderung aufgrund der Wechselwirkung mit dem Substrat zurückzuführen. In Spektrum 4.15(f) tritt zusätzlich noch eine Cl-induzierte Struktur bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 9.15$  eV auf (s), die an den  $\bar{K}$  Punkten lokalisiert ist.

#### 4.3.2 Zweidimensionale Energiedispersionen

Ein Beispiel für eine Serie von winkelaufgelösten Photoelektronenspektren für Cl/Ge(111)-(1x1) bei verschiedenen Polarwinkeln der Emission zeigt Abb.4.16(b). Zum Vergleich ist eine entsprechende Serie für die reine Ge(111)-c(2x8) Fläche in Abb.4.16(a) wiedergegeben. Bei den Strukturen im Bereich von 0 - 2 eV Bindungsenergie für Ge(111)-c(2x8) handelt es sich um Photoemission aus Oberflächenzuständen /92,157/. Nach der Adsorption sind diese Strukturen nicht mehr vorhanden.

Die nach der Chlor Adsorption aufgenommenen Spektren sind deutlich stärker strukturiert als vergleichbare nach der Adsorption auf Si(111) (s.Abb.4.7). Eine mögliche Ursache ist die bessere Ordnung der Chlor-Atome auf Ge(111). Neben der Emission aus

# WINKELAUFGELÖSTE SPEKTREN



**Abb.4.16 :** Winkelaufgelöste Photoelektronenspektren entlang der Richtung  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  (Originaldaten) in Polarwinkelschritten  $\Delta\theta = 3^\circ$ :  
 (a) Ge(111)-c(2x8)  
 (b) Cl/Ge(111)-(1x1)  
 (V = Volumen-induzierte Zustände; OF = Oberflächenzustände der reinen Oberfläche;  $\sigma, \pi^+$  = Cl-induzierte Zustände) (Die Intensitäten sind zwischen (a) und (b) nicht direkt vergleichbar.)

# EXPERIMENTELLE BANDDISPERSION

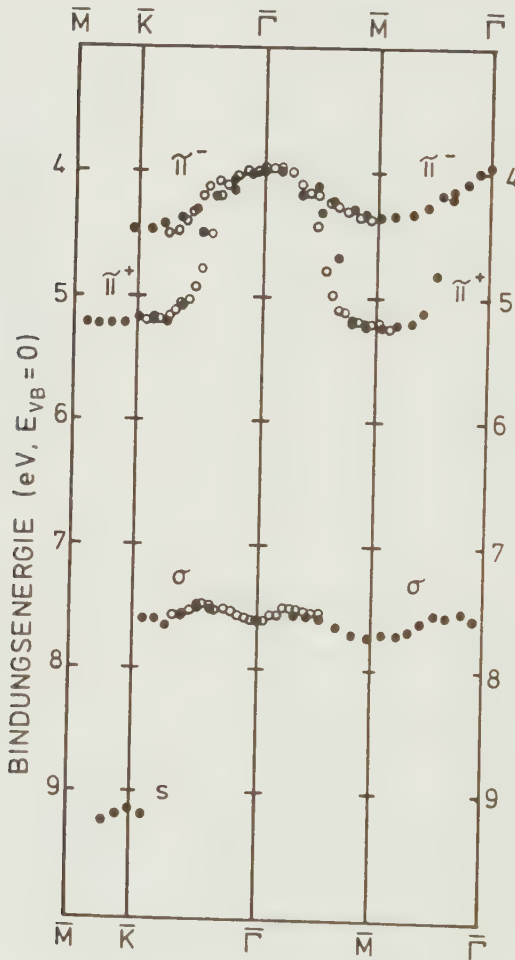


Abb.4.17 : Experimentelle Energiedispersionen der Cl-induzierten Zustände für Cl/Ge(111)-(1x1) (o = 18 eV, • = 36 eV).

|          | $\Gamma$ | $\bar{M}$ | $\bar{K}$ |
|----------|----------|-----------|-----------|
| $\Pi^-$  | 3.98     | 4.35      | 4.46      |
| $\Pi^+$  | 3.98     | 5.24      | 5.18      |
| $\sigma$ | 7.6      | 7.7       | 7.6       |
| s        | -        | -         | 9.15      |

Tab.4.2 : Bindungsenergien der Chlor-induzierten Bänder an hochsymmetrischen Punkten der Oberflächen-Brillouinzone für Cl/Ge(111)-(1x1) (Referenzenergie = Valenzbandoberkante; Energieungenauigkeit:  $\Pi, s : \pm 0.05$  eV;  $\sigma : \pm 0.08$  eV)

Cl-induzierten  $\sigma$  und  $\Pi^+$  Zuständen sind weitere mit V gekennzeichnete Strukturen zu unterscheiden. Sie werden der Emission aus Volumenzuständen oder durch die Chlor-Bindung im Oberflächenbereich modifizierten Volumenzustände (in den Rechnungen von Schlüter et al. /19/ für Si(111) mit "b" bezeichnet) zugeordnet.

Die Ergebnisse der Bestimmung der zweidimensionalen Bandstruktur  $E(\vec{k}_{||})$  sind in Abb.4.17 und Tab.4.2 zusammengefaßt. Nach Messung von Guichar et al. /158/ liegt die Fermienergie an der Ge(111)-c(2x8) Oberfläche 170 meV über dem Valenzbandmaximum ( $E_{VB}$ ) ( $E_F - E_{VB} = 170$  meV). Nach Chlor-Adsorption wird mit der Rumpfniveau-Photoemission eine Veränderung der Bandverbiegung um 170 meV gemessen. Daraus ergibt sich ein Wert von  $E_F - E_{VB} = 340$  meV für Cl/Ge(111)-(1x1).

Die Dispersionen der  $\Pi^{+/-}$  Bänder betragen  $\Delta E^+ = 1.26$  eV ( $\Delta E^- = 0.37$  eV) entlang  $\Gamma\bar{M}$  und  $\Delta E^+ = 1.20$  eV ( $\Delta E^- = 0.48$  eV) entlang  $\Gamma\bar{K}$ . Die Werte sind in allen Fällen größer, als die vergleichbaren an der Si(111)-Oberfläche. Die Aufspaltung am  $\bar{K}$  Punkt ist durch die Wechselwirkung mit dem Substrat bedingt und tritt -wie in Kapitel 4.2.2 ausgeführt- für die freitragende Chlor-Monoschicht nicht auf. Für das  $\sigma$  Band ist um den  $\bar{\Gamma}$  Punkt eine leichte Dispersion zu niedrigeren  $E_B$  und an dem Zonenrand zu höheren  $E_B$  zu beobachten. Der Fehler in der Bindungsenergiebestimmung ist hier jedoch deutlich höher als beim  $\Pi$  Band (s.Tab.4.2). Der Grund liegt in der wesentlich geringeren Intensität der Photoemission aus dem  $\sigma$  Band und der Überlagerung mit energetisch nur wenig getrennten Volumenzuständen (vgl.Abb.4.16).

Der Abstand benachbarter Oberflächen-Substratatome ist für Germanium ( $4.0 \text{ \AA}$ ) größer als für Silizium ( $3.84 \text{ \AA}$ ). Die Werte entsprechen auch jeweils dem nächsten Cl-Cl Abstand bei Sättigungsbedeckung. Wird die Dispersion der  $\Pi$  Bänder durch den direkten Überlapp der Chlor-Wellenfunktionen ohne Änderung ihrer Ausdehnung bestimmt, müßten die  $\Pi$  Dispersionen auf Germanium kleiner sein als auf Silizium. Die Experimente zeigen jedoch ein gegenteiliges Verhalten. Das kann zweierlei Ursachen haben. Zum einen kann es sich um einen Einfluß des Substrats auf die Dispersion der  $\Pi$  Zustände handeln. Andererseits ist mit der Bindung des Chlor an der Oberfläche ein Ladungsübertrag aus dem Substrat verbunden, der zu einer Vergrößerung der Ausdehnung der Chlor-Wellenfunktionen und einer Erhöhung des direkten Cl-Cl Überlapps führt. Ein stärkerer Ladungsübertrag auf das Chlor vom Germanium (im Vergleich zum Silizium) kann den größeren Abstand so kompensieren. Illas et al. haben für beide Systeme mit Hilfe von Cluster-Modellen den Ladungsübertrag an das Chlor-Atom berechnet. Die Ergebnisse zeigen je nach Wahl der Basisfunktionen der Berechnungen für Germanium einen 0 - 10% höheren Ladungsübertrag ( $0.35 - 0.43$  Elektronen/Atom) im Vergleich zu Silizium. Welcher der beiden

Effekte dominierend ist, kann ohne weitere Berechnungen nicht geklärt werden.

Im Folgenden soll die Frage diskutiert werden, inwieweit aus der energetischen Absenkung des  $\sigma$  Niveaus relativ zu den  $\pi$  Niveaus auf die Stärke der Bindung an das Substrat geschlossen werden kann. Für Ge(111) zeigt sich eine höhere Aufspaltung als für Si(111) (3.6 eV (Ge) und 2.75 eV (Si) am  $\Gamma$  Punkt). Die Bildungsenthalpie für  $\text{GeCl}_4$  (- 649 kJ/Mol) ist im Vergleich dazu ebenfalls größer als für  $\text{SiCl}_4$  (- 577 kJ/Mol /161/). Eine ähnliche Fragestellung ergibt sich bei der Adsorption von CO auf Metallen. Für diese Systeme wurde vorgeschlagen, die energetischen Verschiebungen der an der Substrat-Adsorbat-Bindung beteiligten Orbitale ( $5\sigma$ ,  $1\pi$ ) relativ zum  $4\sigma$  Orbital als Maß für die Bindungsstärke zu benutzen(s.a.Ref/15/, Kap.5.2.1). Voraussetzung dieser Überlegungen ist die Annahme, daß die Bindungsenergie des  $4\sigma$  Orbitals wenig durch die Bindung an das Substrat beeinflußt wird. Diese Voraussetzung ist jedoch für die Cl  $\pi(p_x, p_y)$  Niveaus nicht erfüllt. Durch die hier durchgeführten Messungen konnten Einflüsse der Substrat-Adsorbat Wechselwirkung auf die Cl  $\pi(p_x, p_y)$  Zustände nachgewiesen werden. Ein Vergleich zwischen Bindungsstärke und energetischer  $\sigma$ - $\pi$  Aufspaltung erscheint deshalb problematisch.

Bandstruktur-Rechnungen wie für Cl/Si(111)-(1x1) sind bisher für Cl/Ge(111)-(1x1) nicht veröffentlicht worden. Der Vergleich der experimentellen Daten zeigt jedoch für die Cl-induzierte Elektronenstruktur auf beiden Flächen ein sehr ähnliches Verhalten.

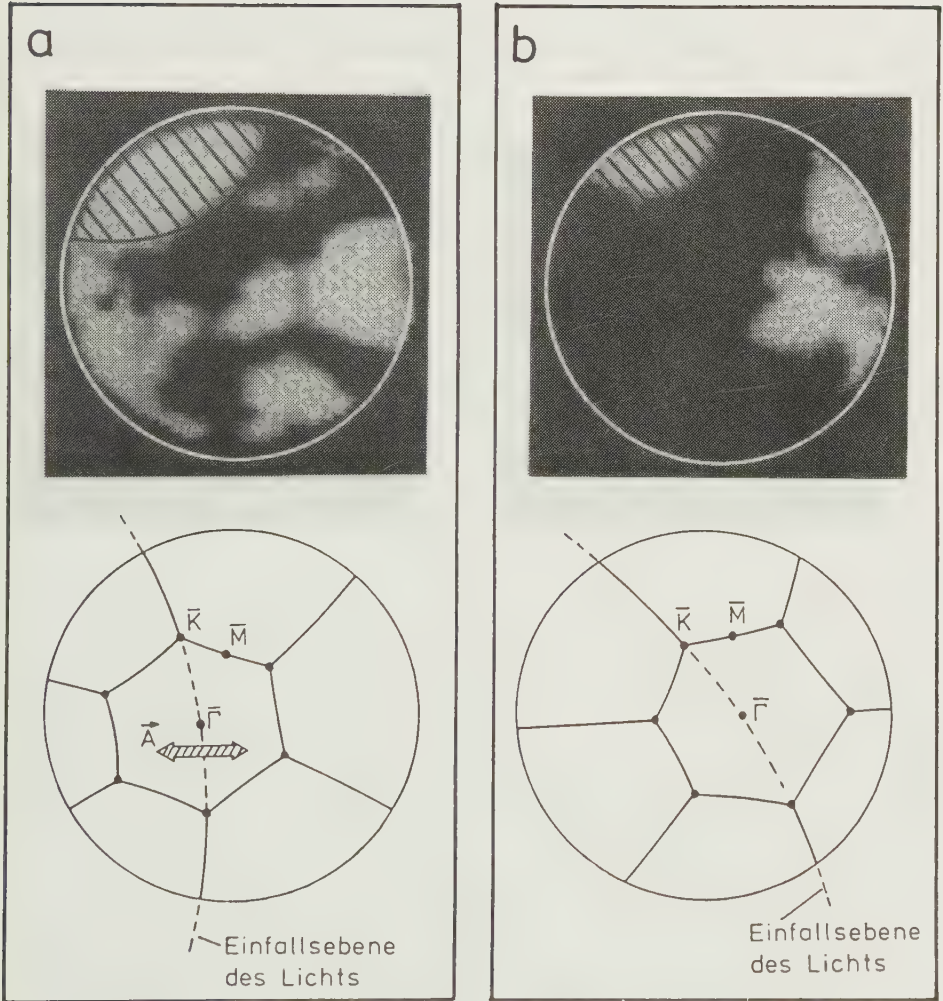
#### 4.3.3 Winkelverteilung der Photoemission

Die ADP's der Photoemission aus den beiden Zuständen  $\sigma$  und  $s$  sind in Abb.4.18 und 4.19 wiedergegeben. Das  $\sigma$  Band zeigt

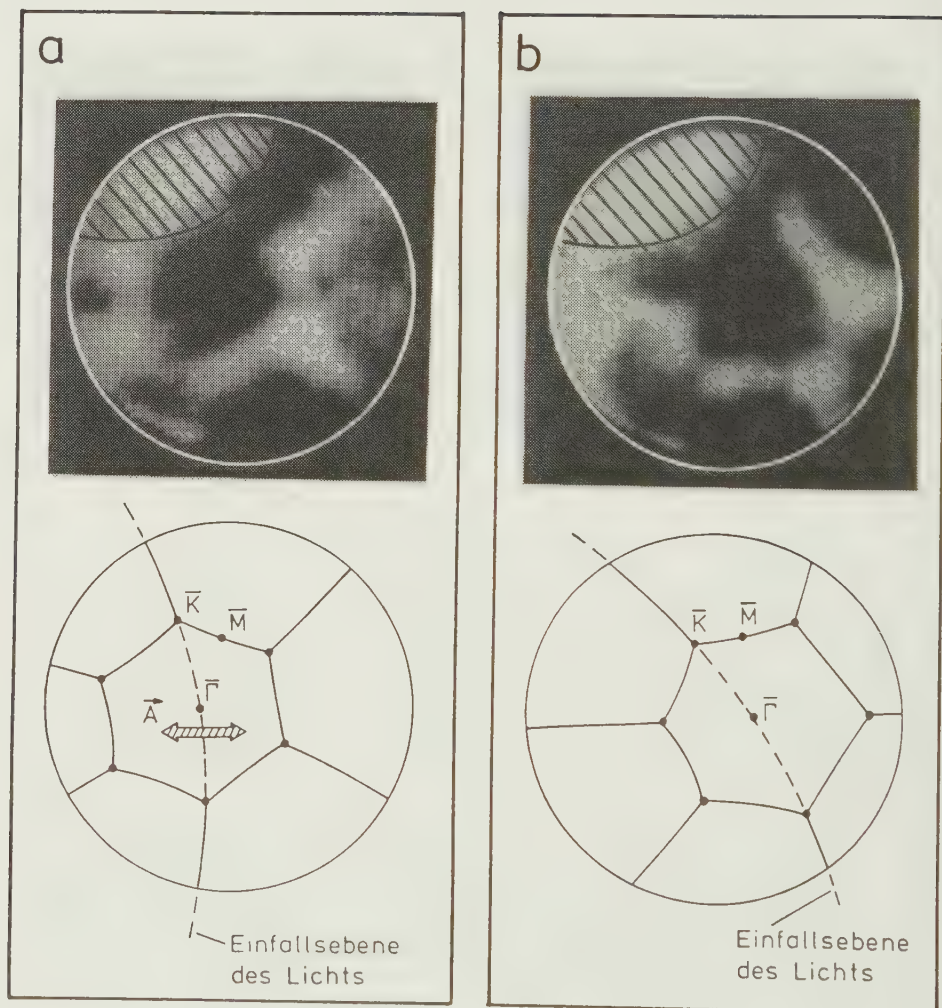
eine leichte Dispersion. Die entsprechenden ADP's in Abb.4.18 sind in einem Energiebereich  $E_B = 7.45 - 7.75$  eV aufgenommen. Damit ist gewährleistet, daß bei der gegebenen Dispersion die Struktur für alle Winkelbereiche im gewählten Energiefenster lokalisiert ist. Die ADP's des s Zustandes wurden im Energiebereich  $E_B = 9.05 - 9.25$  eV aufgenommen.

Der Vergleich mit der (1x1) Oberflächen-Brillouinzone zeigt, daß die Photoemission aus dem s Zustand sowohl für s-polarisiertes als auch für gemischt-polarisiertes Licht am Zonenrand speziell an den  $\bar{K}$  Punkten lokalisiert ist. Für die Emission des  $\sigma$  Zustands ergeben sich hingegen Intensitätsminima am Zonenrand und erhöhte Intensität in der Zonenmitte, vor allen Dingen bei Anregung mit gemischt polarisiertem Licht (vgl. Abb.4.14).

Wie schon bei der Dispersion der Bänder besteht auch in der Winkelabhängigkeit der Photoemission ein sehr ähnliches Verhalten bei Adsorption auf Si(111)-(7x7) und Ge(111)-c(2x8). Für die Silizium-Oberfläche werden die Intensitätsmodulationen auf die Hybridisierung der Cl-induzierten Oberflächenzustände mit Volumenzuständen zurückgeführt. Die Ähnlichkeit der ADP's legt für Cl/Ge(111)-(1x1) die gleiche Interpretation nahe. Zur Überprüfung ist ein Vergleich der Dispersion der Cl-induzierten Bänder mit der projizierten Germanium-Bandstruktur notwendig. Publiizierte Ergebnisse /159,160/ liegen jedoch nur für projizierte Bänder im Bereich  $E_B = 0-4$  eV oder für die Projektion auf eine (2x1) Oberflächen-Brillouinzone vor. Ein Vergleich mit Modellrechnungen -wie für Si(111)/19/- könnte weitere Aufschlüsse über die Elektronenstruktur an der Ge(111)-Oberfläche nach Chlor-Adsorption geben.



**Abb.4.18 :** Winkelverteilung der Photoemission (ADP) für den  $\sigma$  Zustand von Cl/Ge(111)-(1x1) für zwei verschiedene Polarisationen ((a):  $\vec{A}_{\parallel}$ ; (b):  $\vec{A}_{\parallel} + \vec{A}_{\perp}$ ,  $\vec{A}$  schräg zur Oberfläche) bei  $\hbar\omega = 36$  eV zusammen mit der Projektion der OBZ.



**Abb.4.19 :** Winkelverteilung der Photoemission (ADP) für den s Zustand von Cl/Ge(111)-(1x1) für zwei verschiedene Polarisationen ((a):  $\vec{A}_{\parallel}$ ; (b):  $\vec{A}_{\parallel} + \vec{A}_{\perp}$ ,  $\vec{A}$  schräg zur Oberfläche) bei  $\hbar\omega = 36$  eV zusammen mit der Projektion der OBZ.

#### 4.4 Zusammenfassung

Für die Adsorptionssysteme Cl/Si(111)-(7x7) und Cl/Ge(111)-(1x1) wurden mit polarisationsabhängiger, winkelaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie die Cl-induzierten-Valenzband-Elektronenzustände charakterisiert.

Die Anwendung von Auswahlregeln auf die Interpretation der Polarisationseffekte in den Photoemissionsspektren ermöglicht die Identifizierung von  $\text{Cl}\Pi(p_x, p_y)$  Zuständen gerader und ungerader Spiegelsymmetrie sowie von bindenden  $\sigma$  (Substrat( $p_z$ )-Cl( $p_z$ )) und  $s$  (Substrat( $s$ )-Cl( $p_z$ )) Zuständen. Durch den Vergleich der energetischen  $\sigma$ - $\Pi$  Aufspaltung mit berechneten Oberflächen-Zustandsdichten wird in beiden Fällen auf die Adsorption von Chlor-Atomen in "on top"-Position geschlossen.

Die experimentellen zweidimensionalen Energiedispersionen  $E(\vec{k}_{\parallel})$  zeigen stark dispergierende  $\Pi$  Bänder und wenig, beziehungsweise nicht dispergierende  $\sigma$  und  $s$  Bänder. Für Cl/Si(111)-(7x7) sind die Ergebnisse in qualitativer Übereinstimmung mit Bandstrukturrechnungen am System Cl/Si(111)-(1x1). Die Dispersion der  $\Pi$  Bänder ist durch die Substrat-Adsorbat Wechselwirkung beeinflusst, die eine energetische Aufspaltung  $\Pi^- - \Pi^+$  am  $\bar{K}$  Punkt der OBZ bewirkt. Die Dispersionen zeigen ähnliches Verhalten für Cl/Ge(111)-(1x1) und Cl/Si(111)-(7x7). Das läßt auf die Ausbildung großer Bereiche mit idealer (1x1) Geometrie auf der rekonstruierten Silizium-Oberfläche schließen, die die Ausbildung der Dispersion mit (1x1) Symmetrie ermöglichen.

In den Winkelverteilungen der Photoemission werden Intensitätsmodulationen festgestellt, die von der Lokalisation der Parallel-

komponente des Impulses ( $\vec{k}_n$ ) in der Oberflächen-Brillouinzone abhängen. Eine Reduktion der Intensität der  $\sigma$  und  $s$  Zustände erfolgt bei Überlapp zur projizierten Substrat-Bandstruktur und wird auf eine Hybridisierung mit Substratzuständen zurückgeführt.

### Literaturverzeichnis

- 1 D. A.King und D.P.Woodruff, "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Elsevier, Amsterdam 1984
- 2 F.Nizzoli, K.H.Rieder und R.F.Willis, "Dynamical Phenomena at Surfaces, Interfaces and Superlattices", Springer Series in Surface Science 3, Berlin 1985
- 3 S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley, New York 1981
- 4 T.Miller und T.C.Chiang, Phys.Rev.B29, 7034 (1984)
- 5 G.Hollinger und F.J.Himpsel, Phys.Rev.B28, 3651 (1983); J.Vac.Sci.Technol.A1, 640 (1983) und Appl.Phys.Lett.44, 93 (1984)
- 6 D.Schmeißer, R.D.Schnell, A.Bogen, F.J.Himpsel, D.Rieger, G.Landgren und J.F.Morar, Surf.Sci., zur Veröffentlichung eingereicht
- 7 H.H.Farrell, in Ref./1/, Band 3B,Kap.5,S.225 ff.
- 8 J.Bloem, J.Cryst.Growth 50, 581 (1980)
- 9 W.Beinvogl und H.Mader, Siemens Forsch.u.Entwicklung. Ber.11, 180 (1982); H.Mader in Landolt-Börnstein Neue Serie III, Band 17c, Kap.6.1.4.7
- 10 R.D.Schnell, D.Rieger, A.Bogen, K.Wandelt und W.Steinmann, Sol.Stat.Comm.53, 205 (1985)
- 11 R.D.Schnell, D.Rieger, A.Bogen, F.J.Himpsel, K.Wandelt und W.Steinmann, Surf.Sci.162, 25 (1985)
- 12 R.D.Schnell, D.Rieger, A.Bogen, F.J.Himpsel, K.Wandelt und W.Steinmann, Phys.Rev.B32, 8057(1985)
- 13 R.D.Schnell, F.J.Himpsel, A.Bogen, D.Rieger und W.Steinmann, Phys.Rev.B32, 8052(1985)
- 14 D.Rieger, R.D.Schnell, W.Steinmann und V.Saile, Nucl.Instr.Meth.208, 777 (1983)
- 15 D.Rieger, Dissertation, Universität München, 1985
- 16 R.D.Schnell, D.Rieger und W.Steinmann,J.Phys.E: Sci.Instrum.17, 221 (1984)
- 17 E.E.Koch, "Handbook on Synchrotron Radiation", Band 1 North Holland, Amsterdam 1983
- 18 G.Margaritondo, J.E.Rowe, C.M.Bertoni, C.Calandra und F.Manghi, Phys.Rev.B.23, 509 (1981)
- 19 P.K.Larsen, N.V.Smith, M.Schlüter, H.H.Farrell, K.M.Ho und M.L.Cohen, Phys.Rev.B17, 2612 (1978)

- 20 D.E.Eastman, J.J.Donelon, N.C.Hien und F.J.Himpsel,  
Nucl.Instr.Meth.172, 327 (1980)
- 21 F.J.Himpsel, Nucl.Instr.Meth.208, 753 (1983)
- 22 J.L.Wiza, Nucl.Instr.Meth.162, 587 (1979)
- 23 T.M.Cannon und B.R.Hunt, Scientific American 245, 136(1981)
- 24 E.Hundt, Siemens Forsch.u.Entwicklung, Ber.12, 250 (1983)
- 25 S.M.Gruner, J.R.Milch und G.T.Reynolds, Rev.Sci.Instrum.53  
1770 (1982)
- 26 Datenblatt für TH9659 Nocticon Nachtsicht - Bildaufnahme-  
röhre, Thomson CSF, Boulogne-Billoncourt, Frankreich 1980
- 27 N.V.Smith und S.D.Kevan, Nucl.Instr.Meth.195, 309 (1982)
- 28 D.P.Woodruff, D.Norman, H.H.Farrell, M.M.Traum und  
N.V.Smith, Surf.Sci.95, 403 (1980)
- 29 W.Ruile, Diplomarbeit, Universität München 1983
- 30 W.Braun und G.Jäkisch, Ann.Israel Phys.Soc.6, 182 (1983),  
Proc.7th Int.Conf.on Vacuum Ultraviolet Radiation  
Physics
- 31 A.Baalmann, Dissertation, Universität Osnabrück 1984
- 32 C.Sebenne, D.Bolmont, G.Guichar und M.Balkanski,  
Phys.Rev.B12, 3280 (1975)
- 33 F.J.Himpsel, G.Hollinger und R.A.Pollack, Phys.Rev.B28,  
7014 (1983)
- 34 H.M.Kramer und E.Bauer, Surf.Sci.107, 1 (1981)
- 35 D.Westphal, Dissertation, Universität-Gesamthochschule  
Duisburg 1982; D.Westphal und A.Goldmann, Surf.Sci.131,  
113 (1983)
- 36 K.C.Pandey, T.Sakurai und H.D.Hagstrum, Phys.Rev.B16,  
3648 (1977)
- 37 J.E.Rowe, G.Margaritondo und S.B.Christman, Phys.Rev.B16,  
1581 (1977)
- 38 G.Margaritondo, J.E.Rowe, C.M.Bertoni, C.Calandra und  
F.Manghi, Phys.Rev.B20, 1538 (1979) und Inst.Phys.Conf.  
Ser.43, 187 (1979)
- 39 K.Siegbahn et al., "ESCA-Atomic, Molecular and Solid State  
Structure by Means of Electron Spectroscopy", Almquist und  
Wicksells, Uppsala, Schweden 1967
- 40 M.Cardona und L.Ley, in "Photoemission in Solids I",  
hrsg.v. M.Cardona und L.Ley, Springer, Berlin 1978
- 41 C.Nordling, S.Hagström und K.Siegbahn, Z.Physik 178,  
433 (1964)

- 42 D.Menzel in "Photoemission and the Electronic  
Properties of Surfaces", hrsg.v.B.Feuerbacher,  
B.Fitton und R.F.Willis, John Wiley, New York 1978
- 43 M.Scheffler und A.M.Bradshaw in Ref./1/, Band 2, Kap.3  
S.165 ff
- 44 P.H.Citrin, G.K.Wertheim und Y.Baer, Phys.Rev.Lett.41,  
1425 (1978)
- 45 L.Ley, J.Reichardt und R.L.Johnson in "Proceedings of  
the 17th International Conference on the Physics of  
Semiconductors", S.811, hrsg.v.D.J.Chadi und W.A.Harrison,  
Springer, New York 1985
- 46 S.B.DiCenzo, P.A.Bennett, D.Tribula, P.Thiry, G.K.Wertheim  
und J.E.Rowe, Phys.Rev.B31, 2330 (1985)
- 47 D.Spanjaard, C.Guillot, M.C.Desjonqueres, G.Treglia und  
J.Lecante, Surf.Sci.Rep.5, 1 (1985)
- 48 P.H.Citrin und G.K.Wertheim, Phys.Rev.B27, 3176 (1983)
- 49 F.J.Himpsel, J.F.Morar, F.R.McFeely, R.A.Pollack und  
G.Hollinger, Phys.Rev.B30, 7236 (1984)
- 50 D.E.Eastman und F.J.Himpsel, J.Vac.Sci.Technol.20, 609  
(1980)
- 51 N.V.Smith und F.J.Himpsel in "Handbook on Synchrotron  
Radiation", Band 1B, hrsg.v.E.E.Koch, North-Holland,  
Amsterdam 1983
- 52 A.R.Williams und N.D.Lang, Phys.Rev.Lett.40, 954 (1978)
- 53 J.R.Smith, F.J.Arlinghaus und J.G.Gay, Phys.Rev.B26,  
1071 (1982)
- 54 B.Johansson und N.Martensson, Phys.Rev.B21, 4427 (1980)  
A.Rosengren und B.Johansson, Phys.Rev.B22, 3706 (1980)
- 55 J.W.Davenport, R.E.Watson, M.L.Pearlman und T.K.Sham,  
Sol.Stat.Comm.40, 999 (1981)
- 56 R.E.Watson, J.W.Davenport, M.L.Pearlman und T.K.Sham,  
Phys.Rev.B24, 1791 (1981)
- 57 F.J.Himpsel, Appl.Phys.A38, 205 (1985)
- 58 P.H.Citrin, G.K.Wertheim und Y.Baer, Phys.Rev.B16,  
4256 (1977)
- 59 S.Doniach und M.Sunjic, J.Phys.C3, 285 (1970)
- 60 G.K.Wertheim und P.H.Citrin in "Photoemission in Solids I",  
hrsg.v.M.Cardona und L.Ley, Springer, Berlin 1978
- 61 D.E.Eastman, T.C.Chiang, P.Heimann und F.J.Himpsel,  
Phys.Rev.Lett.45, 656 (1980)
- 62 C.B.Duke, Appl.Surf.Sci.11/12, 1 (1985)
- 63 A.Kahn, Surf.Sci.Rep.3, 193 (1983)

- 64 L.Smit, T.E.Derry und J.F.van der Veen, Surf.Sci.150, 245 (1985)
- 65 J.A.Appelbaum, H.D.Hagstrum, D.R.Hamann und T.Sakurai, Surf.Sci.58, 479 (1976)
- 66 L.Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, New York 1960
- 67 R.D.Bringans und R.Z.Bachrach, Phys.Rev.Lett.53, 1954 (1984)
- 68 A.D.Katnani und D.J.Chadi, Phys.Rev.B31, 2554 (1985)
- 69 S.Brennan, J.Stöhr, R.Jaeger und J.E.Rowe, Phys.Rev. Lett.45, 1414 (1980)
- 70 J.F.van der Veen, L.Smit, P.K.Larsen und J.H.Neave, Physica 117B + 118B, 822 (1983)
- 71 W.H.Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids", W.H.Freeman, San Francisco 1980
- 72 K.Zhang und L.Yeh, J.Vac.Sci.Technol.19, 628 (1981)
- 73 J.J.Barton, W.A.Goddard und T.C.McGill, J.Vac.Sci. Technol.16, 1178 (1979)
- 74 C.R.Brundle und D.Seybold, J.Vac.Sci.Technol.16, 1186 (1979)
- 75 G.Landgren, R.Ludeke, J.F.Morar, Y.Jugnet und F.J.Himpsel, Phys.Rev.B30, 4839 (1984) und J.Vac.Sci.Technol.B2, 351 (1984)
- 76 B.Z.Olshanetsky, S.M.Repinsky und A.A.Shklyaev, Surf.Sci.64, 224 (1977)
- 77 D.J.Chadi und C.Chiang, Phys.Rev.B23, 1843 (1981)
- 78 W.S.Yang und F.Jona, Phys.Rev.B29, 899 (1984)
- 79 J.C.Fernandez, W.S.Yang, H.D.Shih, F.Jona, D.W.Jepsen und P.M.Marcus, J.Phys.C14, L55 (1981); F.Jona, H.D.Shih, D.W.Jepsen und P.M.Marcus, J.Phys.C12, L455 (1979)
- 80 S.D.Kevan und N.G.Stoffel, Phys.Rev.Lett.53, 702 (1984) und NSLS Annual Report 1984, S.73, Brookhaven National Laboratory, New York
- 81 F.J.Himpsel, private Mitteilung
- 82 F.Gerken, Dissertation, Universität Hamburg 1982
- 83 T.Miller, A.P.Shapiro und T.C.Chiang, Phys.Rev.B31, 7915 (1985)
- 84 M.P.Seah, Surf.Sci.32, 703 (1972)
- 85 H.Gant und W.Mönch, Surf.Sci.105, 217 (1981)
- 86 P.H.Citrin, J.E.Rowe und P.Eisenberger, Phys.Rev.B28, 2299 (1983); P.H.Citrin und J.E.Rowe, Surf.Sci.132, 205 (1983); P.H.Citrin, J.E.Rowe, P.Eisenberger und F.Comin, Physica 117B + 118B, 786 (1983); J.E.Rowe und P.H.Citrin, Proc.17th Int.Conf.on the Physics of Semiconductors, hrsg.v. D.J.Chadi und W.A.Harrison, Springer, New York 1985

- 87 G.B.Bachelet und M.Schlüter, Phys.Rev.B28, 2302 (1983)  
und J.Vac.Sci.Technol.B1, 726 (1983)
- 88 F.Illas, J.Rubio und J.M.Ricart, Phys.Rev.B31, 8068 (1985)
- 89 M.J.Bedzyk und G.Materlik, Phys.Rev.B31, 4110 (1985)  
und Surf.Sci.152/153, 10 (1985)
- 90 P.Pianetta, I.Lindau, C.M.Garner und W.E.Spicer,  
Phys.Rev.B18, 2792 (1978)
- 91 T.C.Chiang, J.A.Knapp, M.Aono und D.E.Eastman, Phys.  
Rev.B21, 3513 (1980) und Sol.Stat.Comm.31, 917 (1979)
- 92 F.J.Himpsel, D.E.Eastman, P.Heimann, B.Reihl, C.W.White  
und D.M.Zehner, Phys.Rev.B24, 1120 (1981)
- 93 F.J.Himpsel, R.Tromp und P.M.Marcus, in Vorbereitung
- 94 R.S.Becker, J.A.Golovchenko und B.S.Swartzentruber,  
Phys.Rev.Lett.54, 2678 (1985)
- 95 F.J.Himpsel und I.P.Batra, Sol.Stat. Comm.56, 669 (1985)
- 96 D.J.Chadi, Phys.Rev.Lett.43, 43 (1979); W.S.Verwoerd,  
Surf.Sci.99, 581 (1980); M.T.Yin und M.L.Cohen, Phys.  
Rev.B24, 2303 (1981)
- 97 J.G.Nelson, W.J.Gignac, R.S.Williams, S.W.Robey, J.G.Tobin  
und D.A.Shirley, Phys.Rev.B27, 3924 (1983); D.V.Froelich,  
M.A.Bowen und J.D.Dow, J.Vac.Sci.Technol.B2, 390 (1984)
- 98 R.E.Schlier und H.E.Farnsworth, J.Chem.Phys.30, 917 (1959);  
J.D.Levine, Surf.Sci.34, 90 (1973)
- 99 F.J.Himpsel, P.Heimann, T.C.Chiang und D.E.Eastman,  
Phys.Rev.Lett.45, 1112 (1980)
- 100 T.Miller, E.Rosenwinkel und T.C.Chiang, Sol.Stat.Comm.47,  
935 (1983)
- 101 R.M.Tromp, R.J.Hamers und J.E.Demuth, Phys.Rev.Lett.55,  
1303 (1985)
- 102 S.Maruno, H.Iwasaki, K.Horioka, S.T.Li und S.Nakamura,  
Phys.Rev.B27, 4110 (1983); F.Stucki, J.A.Schaefer,  
J.R.Anderson, G.J.Lapeyre und W.Göpel, Sol.Stat.Comm.47,  
795 (1983); W.S.Verwoerd, Surf.Sci.108, 153 (1981);  
D.Allan und E.J.Mele, Phys.Rev.B31, 5565 (1985)
- 103 K.C.Pandey, Proc.17th Int.Conf.on the Physics of Semi-  
conductors, S.55, hrsg.v.D.J.Chadi und W.A.Harrison,  
Springer, New York 1985
- 104 J.E.Northrup, Phys.Rev.Lett.54, 815 (1985)
- 105 K.C.Pandey, Phys.Rev.Lett.47, 1913 (1981) und Physica  
117B + 118B, 761 (1983)
- 106 K.J.Gruntz, L.Ley und R.L.Johnson, Phys.Rev.B24, 2069  
(1981)

- 107 T.J.Chuang, J.Appl.Phys.51, 2614 (1980)
- 108 F.R.McFeely, J.F.Morar, N.D.Shinn, G.Landgren und F.J.Himpsel, Phys.Rev.B30, 764 (1984); J.F.Morar, F.R.McFeely, N.D. Shinn, G.Landgren und F.J.Himpsel, Appl.Phys.Lett.45, 174 (1984)
- 109 S.C.McNavin und G.E.Becker, J.Vac.Sci.Technol.B3, 485 (1985)
- 110 D.J.Ehrlich, R.M.Osgood und T.F.Deutsch, Appl.Phys.Lett.38, 1018 (1985)
- 111 M.Seel und P.S.Bagus, Phys.Rev.B28, 2023 (1983)
- 112 W.Eberhardt, G.Kalkoffen, C.Kunz, D.Aspnes und M.Cardona, Phys.Stat.Sol.b88, 135 (1978)
- 113 M.Schlüter, J.E.Rowe, G.Margaritondo, K.M.Ho und M.L.Cohen, Phys.Rev.Lett.37, 1632 (1976)
- 114 T.Sakurai und H.D.Hagstrum, Phys.Rev.B12, 5349 (1975)
- 115 F.J.Himpsel, F.U.Hillebrecht, G.Hughes, J.L.Jordan, U.O.Karlsson, F.R.McFeely, J.F.Morar und D.Rieger, Appl.Phys.Lett., 15.Feb.1986
- 116 G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber und E.Weibel, Phys.Rev. Lett.50, 120 (1983); G.Binnig und H.Rohrer, Phys.B1.39, 176 (1983)
- 117 R.M.Tromp und E.J.van Loenen, Surf.Sci.155, 441 (1985)
- 118 E.G.McRae und P.M.Petroff, Surf.Sci.147, 385 (1984)
- 119 H.Preissler, Diplomarbeit, Universität München 1985
- 120 R.M.Tromp, private Mitteilung; R.M.Tromp, R.J.Hamers, J.E.Demuth, unveröffentlicht
- 121 E.G.McRae und C.W.Caldwell, Phys.Rev.Lett.46, 1632 (1981); E.G.McRae, Surf.Sci.124, 106 (1983)
- 122 M.Seel, private Mitteilung
- 123 E.W.Plummer und W.Eberhardt, Adv. in Chem.Physics 49, 533 (1982)
- 124 F.J.Himpsel, Adv.in Physics 32, 1 (1983)
- 125 G.Borstel, Appl.Phys.A38, 193 (1985)
- 126 J.W.Gadzuk in "Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces", hrsg.v.B.Feuerbacher, B.Fitton und R.F.Willis, John Wiley, New York 1978
- 127 E.O.Kane, Phys.Rev.Lett.12, 97 (1964)
- 128 R.S.Williams, P.S.Weohner, J.Stöhr und D.A. Shirley, Phys.Rev.Lett.39, 302 (1977)
- 129 P.Thiry, A.Barski, G.Jezequel, R.Pinchaux und Y.Petroff, Proc.17th Int.Conf.on the Physics of Semiconductors, S.1059, hrsg.v.D.J.Chadi und W.A. Harrison, Springer, New York 1985

- 130 Y.Petroff und P.Thiry, Appl.Opt.19, 3957 (1980)  
131 F.J.Himpsel, Appl.Opt.19, 3964 (1980)  
132 Y.Petroff, Journ. de Physique 39, C4-149 (1978)  
133 N.V.Smith, Journ. de Physique 39, C4-161 (1978)  
134 H.Bross, Z.Phys.B28, 173 (1977)  
135 J.Hermanson, Sol.Stat.Comm.22, 9 (1977)  
136 A.Goldmann, Vakuum Technik, 31, 204 (1983)  
137 A.Goldmann, D.Westphal und R.Courths, Phys.Rev.B25,  
2000 (1982)  
138 J.W.Gadzuk, Phys.Rev.B10, 5030 (1974) und Sol.Stat.Comm.  
15, 1011 (1974)  
139 D.Rieger, R.D.Schnell und W.Steinmann, Surf.Sci.143,  
157 (1984)  
140 F.J.Himpsel, P.Heimann und D.E.Eastman, Phys.Rev.B24,  
2003 (1981); D.M.Zehner, C.W.White, P.Heimann, B.Reihl,  
F.J.Himpsel und D.E.Eastman, Phys.Rev.B24, 4875 (1981)  
141 M.Schlüter, J.E.Rowe, S.P.Weeks und S.B.Christman,  
J.Vac.Sci.Technol.16, 615 (1979)  
142 M.Nishida, N.Ishii und T.Shimizu, Phys.Lett.60A, 148  
(1977)  
143 K.Mednick und C.C.Lin, Phys.Rev.B17, 4807 (1978)  
144 K.Mednick und C.C.Lin, Surf.Sci.81, 347 (1979)  
145 T.Hoshino und M.Tsukuda, Surf.Sci.115, 104 (1982)  
146 M.Schlüter und M.L.Cohen, Phys.Rev.B17, 716 (1978)  
147 M.Schlüter, in Festkörperprobleme XVIII, S.155, hrsg.v.  
J.Treusch, Vieweg, Braunschweig 1978  
148 I.P.Batra, J.Vac.Sci.Technol.16, 1359 (1979); M.Chen  
und I.P.Batra, J.Vac.Sci.Technol.16, 570 (1979)  
149 F.Greuter, D.Heskett, E.W.Plummer und H.J.Freund  
Phys.Rev.B27, 7117 (1983)  
150 O.Madelung, "Grundlagen der Halbleiterphysik", Springer,  
Berlin 1970  
151 A.Schichl, Dissertation, Technische Universität München,  
1980  
152 J.W.Gadzuk, Surf.Sci.53, 132 (1975)  
153 A.Liebsch, Phys.Rev.Lett.38, 248 (1977); Phys.Rev.B17,  
1653 (1978) und Festkörperprobleme XIX, S.209, hrsg.v.  
J.Treusch, Vieweg, Braunschweig 1979  
154 P.Hofmann, C.v.Muschwitz, K.Horn, K.Jacobi, A.M.Bradshaw  
K.Kambe und M.Scheffler, Surf.Sci.89, 327 (1979)

- 155 R.A.DiDio, E.W.Plummer und W.R. Graham, Phys.Rev.Lett.52,  
683 (1984)
- 156 J.E.Rowe, G.Margaritondo, H.Kasper und A.Balderschi,  
Sol.Stat.Comm.20, 921 (1976)
- 157 R.D.Bringans und H.Höchst, Phys.Rev.B25, 1081 (1982)
- 158 G.M.Guichar, G.A.Garry und C.A.Sebenne, Surf.Sci.85,  
326 (1979)
- 159 R.D.Bringans, R.I.G.Uhrberg, R.Z.Bachrach und J.E.Northrup  
Phys.Rev.Lett.55, 555 (1985)
- 160 J.E.Northrup und M.L.Cohen, Phys. Rev.B27, 6553 (1983)
- 161 E.Lax und C.Sinowietz "Taschenbuch für Chemiker und  
Physiker", Band 1, Springer, Berlin 1967

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die durch ihre Unterstützung am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt waren.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.Dr.W.Steinmann für seine engagierte Förderung und für zahlreiche wertvolle und anregende Diskussionen.

Herrn Dr.D.Rieger danke ich für die sehr gute, langjährige Zusammenarbeit, seine Unterstützung bei den Experimenten und eine Vielzahl von fruchtbaren Diskussionen.

Für ihre Hilfe möchte ich mich bei den Mitgliedern des Berliner Elektronenspeicherrings für Synchrotronstrahlung (BESSY), insbesondere Herrn Dr.W.Braun,bedanken.Für zahlreiche Diskussionen als auch ihre Zusammenarbeit bei den Experimenten sei den Herren Prof.Dr.K.Wandelt und Dr.F.J.Himpsel gedankt. Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr.V.Saile für sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit sowie seinen Anregungen und Ratschlägen. Herrn A.Bogen danke ich für seine Mitarbeit an den Experimenten bei BESSY.

Mein Dank gilt ferner den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Steinmann für die freundschaftliche Zusammenarbeit sowie den mechanischen und elektronischen Werkstätten der Sektion Physik, insbesondere den Herren A.Selzle und J.Wieser, für ihre Hilfeleistungen beim experimentellen Aufbau.

Abschließend möchte ich meiner Frau für ihre beständige Unterstützung, ihre Geduld und die mühevollen Anfertigung dieses Skriptes danken.



## Lebenslauf

Name Ralf-Dieter Schnell  
Geburtsdatum 21.12.1956  
Geburtsort Remscheid

1963 - 1966 Volksschule in Remscheid

1966 - 1975 städt.naturwissenschaftliches  
Leibniz-Gymnasium, Remscheid

Juni 1975 Abitur

1975 - 1981 Studium der Physik an der Ludwig-  
Maximilians-Universität, München

Thema der Diplomarbeit bei  
Prof.Dr.W.Steinmann:  
"Untersuchung einer Si(111)-Oberfläche  
mit Photoelektronen-Spektroskopie,  
Auger-Elektronen-Spektroskopie und  
Beugung niederenergetischer Elektronen"

Oktober 1981 Diplom

seit November 1981 wissenschaftlicher Angestellter an der  
Ludwig-Maximilians-Universität, München

Arbeiten zur Dissertation unter Leitung  
von Prof.Dr.W.Steinmann an der Sektion  
Physik und am Berliner Elektronenspeicher-  
ring für Synchrotronstrahlung ( BESSY ).









